

Über die intermolekulare Kondensation des
 α -Hydrazons der Benzoylglyoxylsäure
bezw. seines Methylesters

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Heinz-Günther Hahn aus Bamberg
1956.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÜBER DIE INTERMOLEKULARE KONDENSATION DES
 α -HYDRAZONS DER BENZOYLGLYOXYLSÄURE BZW. SEINES
METHYLESTERS.

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Heinz-Günter Hahn
aus Bamberg



Als Dissertation genehmigt von der Naturwissen-
schaftlichen Fakultät der Universität Erlangen,

Tag der mündlichen Prüfung: 28.11.1956

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Schneider

Berichterstatter: Privatdozent Dr. Robert Pfleger

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. Otto Dann

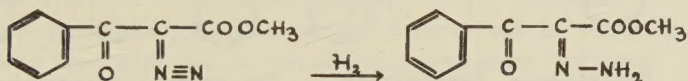
Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privat-
dozent Dr. R. Pfleger, danke ich für das
Thema der Arbeit, für seine wertvollen
Ratschläge und Hinweise, sowie seine groß-
zügige Unterstützung, die ich jederzeit bei
ihm fand.

Inhaltsverzeichnis

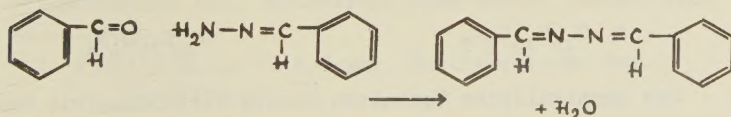
A. Einleitung	: 1
B. 1)a. Reproduktion und Ausbeuteverbesserung der von Reinhardt dargestellten Verbindung Benzoylglyoxylsäuremethylester- α -hydrazon .	: 5
b. Auffinden des 2,4-Diphenylpyrrol-dicarbon- säure-3,5-dimethylesters	: 5
2)a. Reproduktion der "Reinhardtschen Verbindung" $C_{16}H_{10}N_4(COOCH_3)_2$	: 8
b. Bildung von 3-Phenylpyrazolon-(5).	: 9
3) Versuch intermolekularer Kondensation von a. Benzilazin und Benzilmonohydrazon.	: 10
b. Phenylglyoxalmonohydrazon	: 15
4) Abbau des Reinhardtschen Diesters $C_{16}H_{10}N_4-$ ($COOCH_3$) ₂ zur entsprechenden Säure und Decarb- oxylierung derselben zur Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$.	: 17
5) Reduktion der "Reinhardtschen Verbindung"	: 19
6) Oxydation der Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$	: 21
7) Bromierung des Diesters und der Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$	: 23
8) Darstellung des Diamids $C_{16}H_{12}N_4(CONH_2)_2$	: 24
9) Versuche zum Hofmannschen Abbau	: 25
10) Anlagerungsversuch von Benzochinon an die Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$	: 26
C. Diskussion über die Struktur der "Reinhardtschen Verbindung" bzw. deren Umwandlungsprodukte und Ergebnisse der optischen Analyse	: 27
D. Experimenteller Teil	: 48
E. Zusammenfassung	: 87
F. Spektrogramme.	: 89

Einleitung

Bei der katalytischen Reduktion des Benzoyldiazoessigsäuremethylesters zum d,l-threo-Phenylserinmethylester hat Reinhardt ¹⁾ als Zwischenprodukt das α -Monohydraton des Benzoylglyoxylsäuremethylesters gefunden, das unter geeigneten Bedingungen in einer Ausbeute bis zu 40 % d.Th. erhalten wurde.



Diese Verbindung gab einige recht interessante Reaktionen. Bei der Behandlung mit kalter conc. Salzsäure oder beim Erwärmen in Eisessig fand eine bemerkenswerte Kondensation statt. Aus 2 Mol Benzoylglyoxylsäuremethylester- α -hydrazon ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$) vom Schmelzpunkt 102° entstand unter Austritt von 2 Mol Wasser eine Verbindung der Summenformel $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$ mit dem relativ hohen Schmelzpunkt von 248° . Reinhardt zog daraus den an sich chemisch naheliegenden Schluß, daß intermolekular die Hydrazongruppen der beiden Moleküle mit den Ketogruppen in Reaktion getreten seien in der Art, wie Hydrazone mit Aldehyden oder Ketonen zu Aldazinen oder Ketazinen kondensieren.



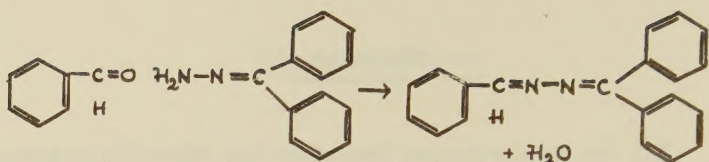
Benzaldehyd

Benzaldehyd-
hydrazon

Benzalazin ²⁾

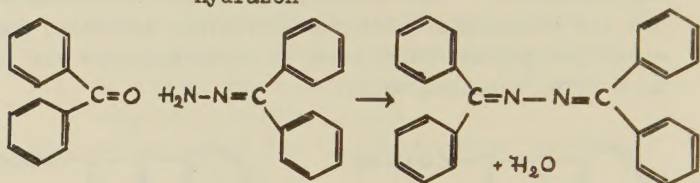
1) F.Reinhardt, Dissertation Erlangen (1955)

2) L.F.Fieser u. M.Fieser, Lehrbuch d. Organ. Chemie, Verlag Chemie GMBH, Weinheim/Bergstr. (1954) S.225



Benzaldehyd Benzophenon- Triphenyl-azimethylen 3)

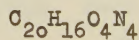
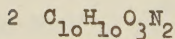
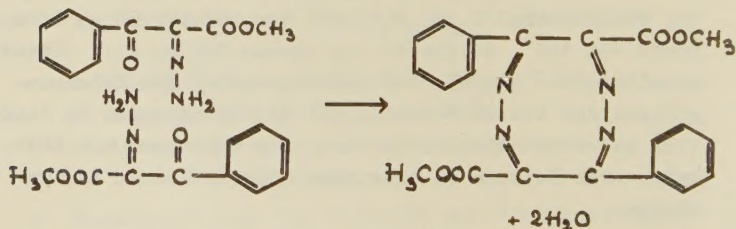
hydrazone



Benzophenon Benzophenon- Tetraphenyl-azimethylen 4)

hydrazone = Diphenylketazin

Auffallend war an dieser Reaktion nur, daß 2 Mol Monohydrazone eines α, β -Diketons miteinander so kondensierten, daß beide Ketogruppen in Reaktion traten, was chemisch durchaus verständlich ist, aber in diesem Fall zu einem interessanten, dem Cyclooctatetraen analogen Ringsystem führen müßte.



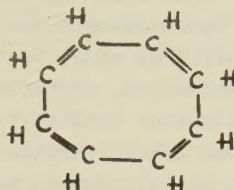
Das physikalische Verhalten dieser Verbindung wie Beständigkeit gegen Brom, hoher Schmelzpunkt und Farblosigkeit entspricht aber keineswegs dem Verhalten des

3) Th.Curtius u. F.Rauterberg, J.prakt.Chem. (2), 44, 204 (1891)

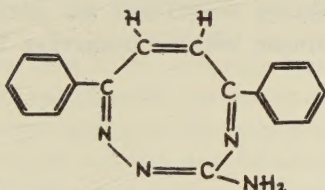
4) Th.Curtius u. F.Rauterberg, J.prakt.Chem. (2), 44, 200 (1891)

Willstätterschen Cyclooctatetraens ⁵⁾, das von Reppe ⁶⁾ und in neuester Zeit von Cope und Mitarbeitern ⁷⁾ eingehend untersucht wurde.

Das Cyclooctatetraen ist eine intensiv gelb gefärbte, niedrig schmelzende (Fp: -7°), unbeständige Verbindung von stark ungesättigtem Charakter.



Ähnliche Eigenschaften besitzt das von Cope ⁸⁾ beschriebene, bei $112,5^{\circ}$ schmelzende 1,2-Diphenyl-cyclooctatetraen. H.Beyer hat in jüngster Zeit über eine aus ω -Bromacetophenon-guanylhydrazon erhaltene Verbindung berichtet, der er die Struktur eines 1,2,4-Triaza-cyclooctatetraens zuschreibt. ⁹⁾



1,2,4-Triaza-3-amino-
5,8-diphenyl-cycloocta-
tetraen

Dieser Körper ist ebenfalls im Gegensatz zu der Verbindung von Reinhardt intensiv gefärbt.

Die Bruttoformel des Kondensationsproduktes $C_{20}H_{16}O_4N_4$ konnte Reinhardt durch Elementaranalyse und durch Bestimmung des Molekulargewichtes sicherstellen. Auch das Vorhandensein von 2 Methoxylgruppen konnte nachgewiesen

- 5) R.Willstätter u. E.Waser, Ber.dtsch.chem.Ges. 44, 3442 (1911)
- 6) W.Reppe u. Mitarb., Liebigs Ann.Chem., 560, 1 (1948)
- 7) A.C.Cope u. Mitarb., J.Amer.chem.Soc., 74, (1952) S. 168 - 183, S. 4867 - 4871, S. 5136 - 5139 und folgende Arbeiten.
- 8) A.C.Cope u. D.S.Smith, J.Amer.chem.Soc., 74, 5136 (1952)
- 9) H.Beyer u. Th.Pyl, Angew.Chem., 68, 374 (1956)

werden. Wegen der stark abweichenden Eigenschaften dieser Verbindung von denen des Cyclooctatetraens, die durch das Vorhandensein von Phenylkernen und Estergruppen nicht zu erklären sind, bestanden jedoch Bedenken, ob die dem angenommenen, einfachen Reaktionsschema nach zu erwartende Struktur tatsächlich zutrifft. Es sollte deshalb in dieser Arbeit versucht werden, durch Eliminierung der Carbomethoxygruppen den Grundkörper dieser Verbindung darzustellen und durch geeignete chemische und physikalische Methoden Einblick in die wirkliche Struktur desselben zu erhalten.

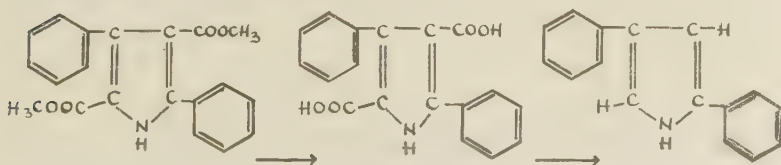
Da Körper des Typs der Reinhardtschen Verbindung bisher offenbar noch nicht bekannt geworden sind, sollte außerdem versucht werden, durch analoge Reaktionen aus anderen Monohydrazonen von α, β -Diketonen weitere derartige Verbindungen herzustellen.

1) Ausbeuteverbesserung bei der Darstellung des Benzoyl-
glyoxylsäuremethylester- α -hydrazons und Isolierung des
2,4-Diphenylpyrrol-dicarbonsäure-3,5-dimethylesters als
Nebenprodukt.

Um für die Bearbeitung des Themas hinreichende Mengen Ausgangsmaterialien zur Verfügung zu haben, schien es zweckmäßig, zunächst die Verfahren zur Herstellung des Reinhardtischen Körpers bzw. von Vorstufen desselben nach Möglichkeit zu verbessern.

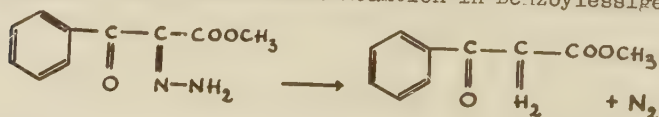
Bei der Darstellung des Benzoylglyoxylsäuremethylester- α -hydrazons durch katalytische Hydrierung des Benzoyldiazoessigsäuremethylesters in Eisessig unter Anwendung von Palladiumchlorür hatte Reinhardt eine Ausbeute bis zu 40 % d.Th. erzielen können. Die Ausbeute konnte gut reproduzierbar auf 50-55 % erhöht werden, wenn man nur einen geringen Überschuß an Wasserstoff (ca 10 %) anwandte und bei der Aufarbeitung der auf ein bestimmtes Volumen eingengten Eisessiglösung ein genau abgestimmtes Gemisch aus Eisessig, Methanol und Wasser zusetzte. Auf diese Weise wurde bereits ein recht reines Rohprodukt erhalten.

Aus der Mutterlauge konnte in geringer Menge eine Verbindung vom Schmelzpunkt 191° isoliert werden, aus deren Elementaranalyse sich die Summenformel $C_{20}H_{17}O_4N$ ergab. Diese Verbindung ließ sich zu einer Dicarbonsäure verseifen, die sich durch thermische Zersetzung zum 2,4-Diphenylpyrrol decarboxylieren ließ.

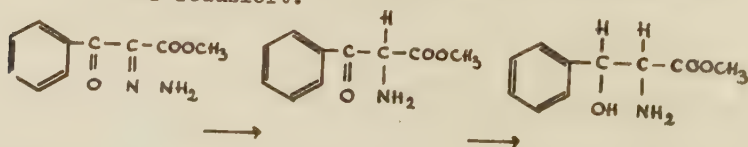


Die Verseifung des Diesters zur Disäure mußte in wässrigem Medium erfolgen. Bei der Anwendung von methanolisch-wässriger Natronlauge erhielt man eine Estersäure, die sich zum 2,4-Diphenylpyrrol-carbonsäure-methylester-(3) decarboxylieren ließ. Bei der partiellen Verseifung des 2,4-Dimethylpyrrol-dicarbonsäure-3,5-diaethylesters wurde nach Knorr ¹⁰⁾ die Estergruppe, die benachbart zum Stickstoff steht, verseift. Es ist also aus Analogie zu folgern, daß bei der partiellen Verseifung und Decarboxylierung des 2,4-Diphenylpyrrol-dicarbonsäure-3,5-dimethylesters der 2,4-Diphenylpyrrol-carbonsäure-methylester-(3) entstanden ist. Bei der katalytischen Reduktion des Acetyldiazoessigsäureaethylesters erhielt Birkhofer ¹¹⁾ in analoger Weise den 2,4-Dimethylpyrrol-dicarbonsäure-3,5-diaethylester als Nebenprodukt.

Das Auftreten des 2,4-Diphenylpyrrol-dicarbonsäure-3,5-dimethylesters als Nebenprodukt bei der Reduktion des Benzoyldiazoessigsäuremethylesters kann auf folgende Weise gedeutet werden: Ein Teil des als Zwischenprodukt entstehenden α -Monohydrazons des Benzoylglyoxylsäuremethylesters zerfällt unter Stickstoffabspaltung entsprechend der Wolff-Kishner-Reaktion in Benzoylessigester.



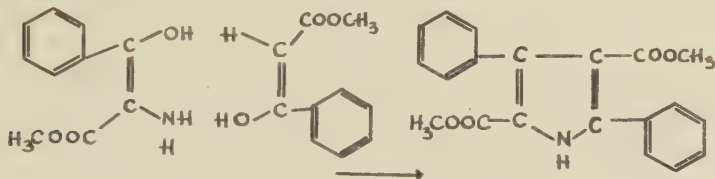
Der größere Teil des α -Monohydrazons wird dagegen, vermutlich über den α -Aminobenzoylessigester, zum Phenylserin weiter reduziert.



10) I. Knorr, Liebigs Ann.Chem., 236, 320 (1886)

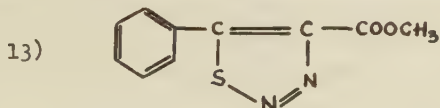
11) L. Birkhofer, Ber.dtsch.chem.Ges., 80, 88 (1947)

Bei diesem komplexen Reduktionsvorgang könnte nun Benzoylessigester mit α -Aminobenzoylessigester zum 2,4-Diphenylpyrrol-dicarbonsäure-3,5-dimethylester kondensieren.



Diese Auffassung entspricht der Darstellung des 2,4-Dimethylpyrrol-dicarbonsäure-3,5-diaethylesters von Knorr ¹²⁾, der diese Verbindung durch Reduktion eines Gemisches aus Nitroso-acetessigester und Acetessigester über intermediär gebildeten α -Aminoacetessigester erhielt.

Daß die Diazogruppe allgemein vor einer gleichzeitig vorhandenen Ketogruppe reduziert wird, geht aus der Darstellung des Phenylglyoxalmonohydrazons durch Behandeln von ω -Diazoacetophenon mit Ammonsulfid hervor. Leider kann man diese Methode nicht für die Darstellung des Benzoylglyoxylsäuremethylester- α -hydrazons aus dem Benzoyldiazoessigsäuremethylester anwenden, da bei diesem Vorgang Schwefel eingebaut wird unter Bildung des 5-Phenyl-1,2,3-thiodiazol-carbonsäuremethylester-(4).



Es gelang auf keine Weise den Einbau des Schwefels zu verhindern und zum Benzoylglyoxylsäuremethylester- α -hydrazon zu gelangen.

-
- 12) L.Knorr, Liebigs Ann.Chem., 236, 318 (1886)
 " u. K.Hess, Ber.dtsch.chem.Ges., 45, 2629 (1912)
- 13) H.Staudinger, J.Becker u. H.Hirzel,
 Ber.dtsch.chem.Ges., 49, 1988 (1916)

2) Darstellung des Diesters $C_{20}H_{16}O_4N_4$ aus dem Benzoyl-
glyoxylsäuremethylester- α -hydrazon.

Bei der Darstellung dieser Verbindung durch Kochen von Benzoylglyoxylsäuremethylester- α -hydrazon in Eisessig oder durch Behandeln mit kalter conc. Salzsäure soll nach den Angaben von Reinhardt eine Ausbeute von 21 bis 38 % d.Th. erzielt werden. Die Reproduktion dieser Angaben bereitete erhebliche Schwierigkeiten. Ausbeuten in dieser Höhe wurden trotz zahlreicher Versuche nicht erhalten.

Die anfänglich nach Reinhardts Vorschrift in Eisessig vorgenommenen Reproduktionsversuche erbrachten nur Ausbeuten von 8 bis 10 %. Erst durch wesentlich längere Einwirkung (12 bis 15-stündiges Kochen gegenüber einstündigem Kochen) konnte die Ausbeute auf 11 bis 15 % erhöht werden. Wider Erwarten verliefen die Kondensationsversuche mit kalter conc. Salzsäure noch wesentlich ungünstiger. Durch Anwendung eines Gemisches aus Eisessig und conc. Salzsäure gelang es jedoch, bei erheblicher Abkürzung der Reaktionszeit die Ausbeute auf 17 % d.Th. zu erhöhen. Hierbei mag erwähnt sein, daß das Reaktionsprodukt gleich in recht reiner Form und zwar in mehrere Millimeter langen Nadeln anfiel. Durch längere Einwirkung konnte die Ausbeute nicht erhöht werden.

Als Hauptprodukt bei der Behandlung des Benzoylglyoxylsäuremethylester- α -hydrazons in Eisessig entstand ein gelbes, öliges Produkt, das Reinhardt als Benzoylglyoxylsäuremethylester identifizieren konnte. Im wesentlichen findet also bei dieser Reaktion eine hydrolytische Abspaltung der Hydrazonogruppe statt. Es wurde deshalb versucht, durch Zugabe von Hydrazin zum Reaktionsgemisch, die Abspaltung von Hydrazin zurückzudrängen, um auf diese

Weise die Ausbeute des Kondensationsproduktes $C_{20}H_{16}O_4N_4$ zu erhöhen. Es zeigte sich jedoch, daß unter diesen Bedingungen der Körper überhaupt nicht entsteht, da die Kondensation der freien Carbonylgruppen mit Hydrazin viel schneller verläuft als mit der Hydrazonogruppe. Als Reaktionsprodukt trat zunächst das schon von Reinhardt beschriebene 3-Phenyl-4-hydrazono-5-oxo-pyrazolin auf. Bei längerer Einwirkung des Reaktionsgemisches entstand hieraus durch Stickstoffabspaltung das 3-Phenyl-pyrazolon-(5) 14).

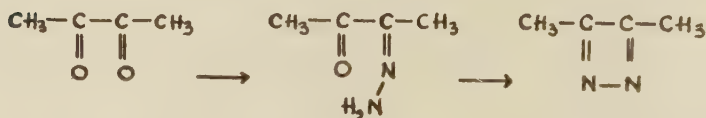
-
- 14) Th.Curtius, J.prakt.Chem., (2) 52, 515 (1894)
R.von Rothenburg, J.prakt.Chem., (2) 52, 23 (1895)
A.Michaelis u. W.Rassmann,
Liebigs Ann.Chem., 352, 158 (1907)

3) Versuch zur Darstellung von Verbindungen, die der Rein-

hardtischen Verbindung entsprechen:

Kondensation von Benzilmonohydraxon bzw. Phenylglyoxal-
monohydraxon.

Das Literaturstudium zeigte, daß schon Curtius ¹⁵⁾ bei der Behandlung von Diacetyl mit Hydrazin einen hochschmelzenden Körper fand, der nach der Zusammensetzung ein ähnliches Produkt zu sein schien, wie Reinhardt es aus dem α -Hydrazon des Benzoylglyoxylsäuremethylesters erhielt. Curtius bezeichnete seine Verbindung als Dimethylaziäthan, das also durch intramolekulare Kondensation entstanden sein müßte.



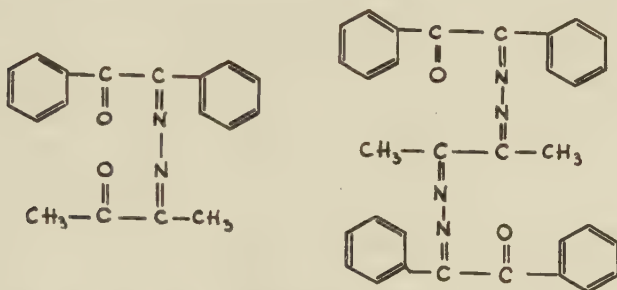
Diese so von Curtius bezeichnete Verbindung ist später von Zimmerman und Lochte ¹⁶⁾ durch Hydrolyse des Monoacetylhydrazons des Diacetyls dargestellt worden.

Diese Autoren haben nachgewiesen, daß dieser Verbindung, worauf auch schon die schwere Schmelzbarkeit der Substanz hindeutete, nicht die von Curtius aufgestellte einfache Struktur zukommt, sondern daß in ihr ein polymerer Körper vorliegt mit freien Carbonyl- und Hydrazongruppen als Endgruppen.

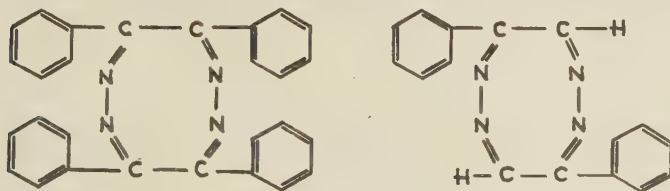
15) Th.Curtius u. K.Thun, J.prakt.Chem.,
(2) 44, 175, (1891)

16) B.G.Zimmerman u. H.L.Lochte, J.Amer.chem.Soc.,
58, 948 (1936)

Zimmerman und Lochte haben darauf eingehende Versuche angestellt, durch intra- bzw. intermolekulare Kondensation ähnliche Verbindungstypen herzustellen. Aus Benzildihydrazon und Benzil erhielten sie jedoch undefinierbare, harzige Produkte. Aus Benzilmonohydrazon und Diacetyl resultierten gemischte Ketazine.

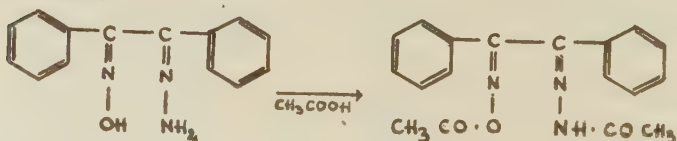


Ein niedermolekulares Kondensationsprodukt in der Art wie es Reinhardt beschrieben hat, ist offenbar von ihnen nicht gefunden worden. Auch die Angabe von Curtius ¹⁷⁾, daß als Zersetzungsprodukt des Benzilmonohydrazons das Diphenyl-aziäthan erhalten wird, konnte von ihnen nicht bestätigt werden. Es sollte nun versucht werden, einerseits das Benzilmonohydrazon und andererseits das Phenylglyoxalmonohydrazon (Aldohydrazon) den gleichen Reaktionsbedingungen zu unterwerfen, durch die Reinhardt zu seiner Verbindung gelangte. Wenn die Reaktion im gleichen Sinne verlaufen würde, müßten also Verbindungen resultieren, die statt der Estergruppen der Reinhardtschen Verbindung Phenylgruppen bzw. Wasserstoffatome enthalten.



17) Th.Curtius, J.prakt.Chem., (2) 39, 131 (1889)

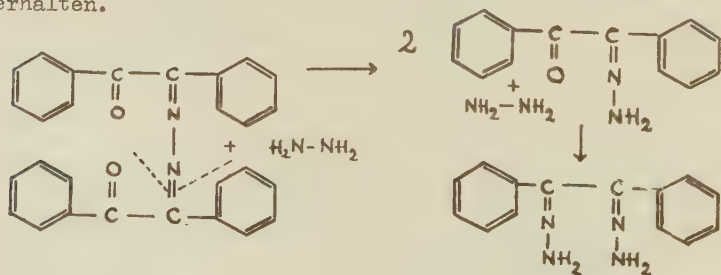
Bei der Einwirkung von Eisessig bzw. Eisessig-Salzsäure auf Benzilmonohydrazon zeigte sich, daß je nach den Bedingungen, verschiedene Reaktionen stattfinden. Nach dreistündigem Erhitzen einer sehr verdünnten Eisessiglösung (1 Teil Benzilmonohydrazon in 100 Teilen Eisessig) kristallisierten aus der stark eingeeengten, gelblichen Lösung in ca 15 %iger Ausbeute farblose Nadeln aus, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 141° schmolzen. Sie ergaben mit dem bei 151° unter Zersetzung schmelzenden, farblosen Ausgangsmaterial eine erhebliche Schmelzpunktsdepression. Die Elementaranalyse ergab eine Summenformel $C_{16}H_{14}O_2N_2$. Die Summenformel stimmte auf Benzil-mono-acetylhydrazon. Ein essigsäures Salz lag aber in der Verbindung bestimmt nicht vor, denn durch Erhitzen in wässrig-methanolischer Ammoniaklösung, in der sich das Salz hätte zersetzen müssen, trat wohl Lösung ein, beim Erkalten schied sich die Verbindung jedoch unverändert aus. Durch Erhitzen von Benzilmonohydrazon in Acetanhydrid konnte nun ein Körper vom Schmelzpunkt 141° erhalten werden, der mit dem durch die Essigsäurebehandlung erhaltenen Produkt keine Schmelzpunktsdepression ergab. Es besteht also kein Zweifel darüber, daß durch anhaltendes Kochen in Eisessig - vermutlich aus zunächst entstandenem Salz, grundsätzlich analog der Bildung von Amidin aus Ammoniumsalzen - eine Acylierung der Verbindung stattgefunden hat. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß Forster und Dey ¹⁸⁾ eine ähnliche Beobachtung machten. Sie erhielten das Benzil-oximacetat-acetylhydrazon durch Kochen des Benziloximhydrazons mit Eisessig.



18) M.O.Forster u. B.B.Dey, J.chem.Soc.(London),
101, 2237 (1912)

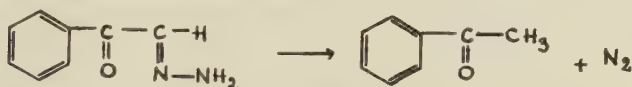
Der Versuch aus dem Rohprodukt im Vakuum niederpolymere Anteile herauszusublimieren, mißlang. Der Körper ist recht beständig und ließ sich nach dem Erhitzen auf $260 - 270^{\circ}$ mit einem Schmelzpunkt von 280° wiedergewinnen. Dies deutet auf eine durch Erhitzung entstandene Erhöhung des Polymerisationsgrades hin. Die Polymerisation zu solchen vermutlichen Polyazinen wird durch die Gegenwart von Salzsäure unterbunden, denn durch Kochen von Benzilmonohydrazon in conc. Salzsäure-Eisessig (1:5) wurde innerhalb kurzer Zeit Benzilketazin in einer Ausbeute von ca 75 % gebildet. Das Ketazin ließ sich auch durch langes Kochen in Eisessig nicht verändern. Da die Darstellung eines der Reinhardtschen Verbindung analogen Kondensationsproduktes aus dem Monohydrazon des Benzils nicht gelungen war, wurde noch versucht, aus dem Ketazin, in dem schon 2 Benzilreste über eine Hydrazingruppe verbunden sind, durch nachträglichen Einbau einer zweiten Hydrazingruppe eine solche Verbindung darzustellen.

Die Reaktion mit Hydrazin wurde durch zweistündiges Kochen in Eisessiglösung vorgenommen. Hierbei wurde ein kristallines Produkt vom Schmelzpunkt 238° erhalten, das sich jedoch nach Elementaranalyse und durch Mischschmelzpunkt mit dem aus Benzildihydrazon und Acetanhydrid entstehenden Diacetylprodukt des Benzildihydrazons ²¹⁾ als identisch erwies. Eine derartige Aufspaltung des Ketazins mit Hydrazin wurde auch in Pyridinlösung beobachtet. Hierbei wurde ein Gemisch des Benzilmono- und -dihydrazons erhalten.



21) Th.Curtius u. K.Thun, J.prakt.Chem., (2) 44, 184 (1891)

Da die Kondensation des α -Hydrazons des Benzoylglyoxylsäuremethylesters zu der Verbindung $C_{16}H_{10}N_4(COOCH_3)_2$ grundsätzlich keine Schwierigkeiten bot, war zu erhoffen, daß durch eine entsprechende Behandlung des Phenylglyoxalmonohydrazons der entsprechende Grundkörper $C_{16}H_{12}N_4$ darstellbar sei. Alle Versuche, in Essigsäure-Lösung diese Kondensation zu erreichen, schlugen fehl. Selbst sehr große Verdünnungen (1:1000), die im allgemeinen für die Bildung größerer Ringsysteme als günstig angesehen werden ²²⁾, führten zu öligen Produkten, die deutlich nach Acetophenon rochen. Der Geruch nach Acetophenon trat ebenfalls bei der thermischen Zersetzung des Phenylglyoxalmonohydrazons auf, wie bereits Wolff ²³⁾ festgestellt hat. Die Entstehung des Acetophenons erklärt sich durch Stickstoffabspaltung.



Aus den teerigen Rückständen war kein kristalliner Körper zu isolieren.

Bemerkenswerterweise gelang jedoch die Darstellung des erwünschten Grundkörpers $C_{16}H_{12}N_4$, wenn man statt von Phenylglyoxalmonohydrazon $C_6H_5\text{CO}-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}_2$ von der entsprechenden Carbonsäure, nämlich Benzoylglyoxylsäure- α -hydrazon $C_6H_5\text{CO}-\text{C}(\text{COOH})=\text{N}-\text{NH}_2$ ausging. Bei der thermischen Zersetzung dieser von Reinhardt beschriebenen Säure erhielt man neben nicht weiter definierten Produkten in ca 30 bis 40 %iger Ausbeute eine bei 257° unter Zersetzung schmelzende Verbindung, deren Analyse die Werte für eine erwartete Bruttoformel $C_{16}H_{12}N_4$ ergab. In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß es nicht gelang, aus dem Benzoylglyoxylsäuremethylester- α -hydrazon durch thermische Zersetzung die Reinhardtsche Ver-

22) H.Stetter u. E-E.Ross, Ber.dtsch.chem.Ges., 87, 567 (1954)

23) L.Wolff, Liebigs Ann.Chem., 394, 33 (1912)

bindung zu erhalten. Bei Temperaturen etwas über dem Schmelzpunkt (120°) ließ sich der Ester im Hochvakuum praktisch unzersetzt "sublimieren". Bei höherer Temperatur fand unter Stickstoffentwicklung Zersetzung statt (ab 175°), ohne daß eine Spur des Reinhardtschen Diesters gefunden wurde.

Das kristalline Produkt $C_{16}H_{12}N_4$ ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Es hätte also, wenn es bei der Behandlung des Phenylglyoxalmonohydrazons mit siedender Essigsäure ebenfalls entstanden wäre, bei der Aufarbeitung nicht entgehen können. Auch durch thermische Zersetzung des Phenylglyoxalmonohydrazons entstand die Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$ nicht.

Die Versuche zeigen jedenfalls, daß bei den Verbindungen $C_6H_5-CO-C(=N-NH_2)-R$ der Einfluß des Substituenten R ($R = H, = COOH, = COOCH_3$) von ausschlaggebender Bedeutung für den Ablauf der Reaktion ist. Hierbei ist erwähnenswert, daß, wie schon früher gezeigt wurde, auch bei dem ähnlichen System $C_6H_5-CO-C(=N\equiv N)-R$ der Substituent R ($R = H, = COOCH_3$) den spezifischen Ablauf von Reaktionen bestimmen kann.

Ist hierbei der Rest R die Estergruppe ($-COOCH_3$), so wird bei der Behandlung mit Schwefelammon der Heterocyclus 5-Phenyl-1,2,3-thiodiazol-carbonsäure-methylester-(4) gebildet, bei $R = H$ wird dagegen mit Schwefelammon Phenylglyoxalmonohydrazon erhalten. Die entsprechende Esterverbindung, das Benzoylglyoxylsäuremethylester- α -hydrazon ist bisher nur durch katalytische Reduktion der entsprechenden Diazoverbindung zugänglich.

- 4) Darstellung der Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$ durch Verseifung
des Reinhardtschen Diesters $C_{16}H_{10}N_4(COOCH_3)_2$ und
Decarboxylierung der dabei erhaltenen Säure.

Durch thermische Zersetzung des Benzoylglyoxylsäure- α -hydrazons konnte, wie eben gezeigt wurde, eine Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$ erhalten werden, von der angenommen wurde, daß sie in der Struktur der Reinhardtschen Verbindung entspricht. Um diese Frage zu klären, sollte versucht werden, durch Verseifung der Reinhardtschen Verbindung und durch Decarboxylierung der erhaltenen Säure zu einem gleichen Produkt zu gelangen. Die Verseifung wurde durch Erhitzen in methanolisch-wässriger Natronlauge (1,5 % NaOH in Methanol-Wasser 4:1) vorgenommen. Das schwer lösliche Natriumsalz schied sich beim Abkühlen zunächst gelartig aus; dieses Gel kristallisierte nach einigen Stunden in Nadeln. Es erwies sich als zweckmäßig, das Natriumsalz nicht als solches zu isolieren, sondern es durch Zugabe von Mineralsäure in dem Reaktionsgemisch direkt zu zersetzen. Dabei wurde die schwerlösliche Säure erhalten, die nach dem Auswaschen mit Wasser in analysenreiner Form vorlag. Diese bei 270° unter Zersetzung schmelzende Säure enthält ein Mol Kristallwasser. Sie ließ sich zwar aus Eisessig und Pyridin unkristallisieren, wobei aber partielle Decarboxylierung auftrat, so daß man nicht zu einem reinen Produkt gelangen konnte.

Erwärmte man diese Säure in conc. Schwefelsäure, so fand bereits bei $80 - 90^\circ$ eine heftige CO_2 -Entwicklung statt, die nach kurzer Zeit beendet war. Durch Aufgießen der schwefelsauren Lösung auf Eis wurde die decarboxylierte Verbindung in 90 %iger Rohausbeute erhalten. Dieses Produkt war noch verunreinigt und wurde zweckmäßig im Hoch-

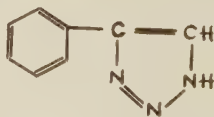
vakuum sublimiert. Man erhielt so die reine decarboxylierte Verbindung mit einem Zersetzungspunkt von 257° in einer ca 70 %igen Ausbeute. Die Decarboxylierung konnte auch anstatt durch Behandeln mit Schwefelsäure durch Kochen in einer 50-fachen Menge Acetanhydrid vorgenommen werden, wobei die decarboxylierte Verbindung gleich in reiner Form auskristallisierte; die Ausbeute betrug hierbei ebenfalls um 70 %. Diese Produkte sind wie der Mischschmelzpunkt zeigte, untereinander und mit der durch thermische Zersetzung des Benzoylglyoxylsäure- α -hydrazons erhaltenen Verbindung identisch. Es ist auffallend, daß die decarboxylierte Verbindung im Gegensatz zum Ester nicht ohne Zersetzung schmilzt. Auch die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast war infolge von Zersetzungserscheinungen, im Gegensatz zu der des Esters, nicht durchführbar. Daß die Molekülgröße der des entsprechenden Esters tatsächlich entspricht, ging, wie jetzt gezeigt wird, aus der Molekulargewichtsbestimmung des entsprechenden hydrierten Produktes hervor.

5) Hydrierung der Reinhardtschen Verbindung.

Überraschenderweise bereitete die Hydrierung der Reinhardtschen Verbindung außerordentliche Schwierigkeiten. Da die decarboxylierte Verbindung (Grundkörper $C_{16}H_{12}N_4$) in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist, wurden die Versuche mit dem besser löslichen Ester vorgenommen. Unter normalen Bedingungen ließ sich der Ester weder mit Raney-Nickel noch mit Edelmetallkatalysatoren hydrieren. Die Ausgangssubstanz wurde in allen Fällen unverändert zurückgewonnen. Auch mit anderen Reduktionsmitteln, wie Natriumdithionit, wurde die für diesen Fall angewandte verseifte Reinhardtsche Verbindung nicht verändert. Selbst bei drastischen Hydrierungsbedingungen ($PdCl_2$ in Eisessig bei 90° und 90 atü) erwies sich die Reinhardtsche Verbindung als überraschend resistent. Es wurde hierbei ein Produkt erhalten, das, aus Eisessig umkristallisiert, in gebogenen Nadeln anfiel. Die Krümmung von Kristallen zeigt häufig die Uneinheitlichkeit eines Produktes an. Tatsächlich konnte durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol ein erheblicher Teil des Ausgangsmaterials daraus isoliert werden. Nur in geringer Menge fiel ein in Methanol leicht lösliches Produkt an, das daraus in Nadeln kristallisierte. Nach der Elementaranalyse unterschied sich diese Verbindung vom Ausgangsmaterial durch einen Mehrgehalt von 6 Wasserstoffatomen $C_{16}H_{16}N_4(COOCH_3)_2$.

Diese Verbindung ließ sich wie das Ausgangsmaterial verseifen und durch Zersetzung in conc. Schwefelsäure bei 90° decarboxylieren, analog der verseiften, nicht hydrierten Verbindung. Das hierbei anfallende Produkt war im Gegensatz zu der Reinhardtschen Verbindung leicht löslich in Methanol. Es schmolz ohne Zersetzung bei 177° . Die Molegewichtsbestimmung nach Rast ergab den zu erwartenden Wert für $C_{16}H_{18}N_4$, womit aus Analogiegründen erwiesen sein dürfte, daß die decarboxylierte Reinhardtsche Verbindung der Formel $C_{16}H_{12}N_4$ entspricht.

Nach der Annahme Reinhardts liegt in seiner Verbindung ein System mit 4 Doppelbindungen vor, wonach zur völligen Hydrierung 8 Wasserstoffatome aufgenommen werden müßten. Es wurde deshalb noch ein Versuch mit der energisch reduzierenden Jodwasserstoffsäure durchgeführt, um zu einer höher hydrierten Verbindung des Esters zu gelangen. Die Reduktion wurde mit Jodwasserstoffsäure in Acetanhydrid und rotem Phosphor vorgenommen. Nach 9-stündigem Erhitzen wurde nach dem Abfiltrieren des Phosphors das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. - Das abdestillierte Gemisch, Acetanhydrid-Jodwasserstoffsäure, wurde mit Wasser versetzt und mit Natronlauge neutralisiert; hierbei trat deutlich benzolartiger Geruch auf. Es wurde mit wenig Äther ausgeschüttelt; nach Verdunsten des mit CaCl_2 getrockneten Äthers trat der Geruch nach aromatischen Kohlenwasserstoff-Verbindungen deutlicher in Erscheinung, aber die Substanzmenge reichte für eine exakte Identifizierung nicht aus. Es wird vermutet, daß der Geruch von Äthylbenzol herrührt, das bei der Reduktion entstanden sein kann. - Der Destillationsrückstand wurde mit wenig verd. Salzsäure aufgenommen. Aus der mit Kohle entfärbten, sauren Lösung fiel beim Alkalisieren ein farbloser Niederschlag aus, wobei gleichzeitig deutlicher Geruch nach Ammoniak auftrat. Der Niederschlag ließ sich aus Wasser umkristallisieren und schmolz bei 145° . Aus der Elementaranalyse errechnete sich die Formel $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3$; diese Verbindung konnte durch Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege ²⁴⁾ gewonnenem Material als 5-Phenyl-1,2,3-triazol identifiziert werden.



24) E.Olivieri-Mandalà u. A.Coppola, Atti Reale Accad. nac.Lincei, Rend. (5), 19 I, 568 (1910) sowie Gazz.chim.ital., 40 II, 440 (1910)

6) Oxydation der decarboxylierten Reinhardtschen

Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$.

Zur Oxydation wurde eine feine Suspension der decarboxylierten Verbindung in einer 200-fachen Menge Eisessig in der Kälte mit einer 5 %igen CrO_3 -Lösung in Eisessig versetzt, wobei die Menge des CrO_3 etwa $1/4$ des Einsatzgewichtes der Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$ entsprach. Unter ständigem Rühren ging die Substanz in etwa einer Stunde in Lösung. Die klare grüne Lösung wurde jetzt im Vakuum einedampft, nachdem vorher, um eventuell entstandene starke, flüchtige organische Säuren zu binden, etwas 10 %ige Natronlauge zugesetzt war. Der Destillationsrückstand wurde mit Wasser versetzt und Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zugegeben. Aus der filtrierten, alkalischen Lösung fiel beim Ansäuern eine farblose Säure aus, die zur Reinigung nochmals durch Lösen in Bicarbonatlösung aufgenommen und mit verd. Säure ausgefällt wurde. Sie wurde aus Toluol in derben, nadelförmigen Aggregaten mit dem Zersetzungspunkt 172° erhalten. - Bei der thermischen Zersetzung entstanden unter CO_2 -Abspaltung dunkle teerige Schmierer. - Die Elementaranalyse der Kristalle zeigte, daß das Molekül $C_{16}H_{12}N_4$ zwei Atome Sauerstoff aufgenommen hat unter Bildung einer in Bikarbonat leicht löslichen Säure $C_{16}H_{12}O_2N_4$. Die Ausbeute betrug ca 60 % der Theorie. Nach der potentiometrischen Analyse besteht kein Zweifel, daß eine einbasische Säure vorliegt. (Siehe Kurve)

Das UR-Spektrum läßt eindeutig das Vorhandensein einer Carbonsäuregruppe erkennen :

Im Bereich zwischen 2380 und 2780 cm^{-1} findet relativ starke Absorption statt, die nur einer sauren Hydroxygruppe zugeordnet werden kann. Die bei 1720 cm^{-1} liegende Bande entspricht der CO -Adsorption von normalen

α, β -ungesättigten, einbasischen Carbonsäuren. Die Absorption der C=N-Bindung liegt bei 1620 cm^{-1} , die der C=C-Bindungen ist zwischen 1495 und 1610 cm^{-1} zu finden. (vergl. UR-Spektrogramm III)

Dieser Versuch, der bei der Reproduktion immer zum gleichen Produkt führte, wurde auch mit der doppelten Menge CrO_3 in der Hitze durchgeführt. Hierbei wurde keine Spur der Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_4$ erhalten, sondern ausschließlich Benzoesäure.

7) Versuche zur Bromierung der decarboxylierten Verbindung

$C_{16}H_{12}N_4$ und des Reinhardtschen Diesters $C_{16}H_{10}N_4(COOCH_3)_2$

Die Bromierung des Diesters verlief völlig ergebnislos, weder die Chloroform- noch die Eisessiglösung entfärbten Brom. Auch beim Erwärmen und Belichten der Tetrachlorkohlenstofflösung trat keine Entfärbung ein, so daß anzunehmen ist, daß keine aktive Doppelbindung im Molekül vorhanden ist.

Überraschenderweise wurde dagegen die decarboxylierte Verbindung bereits in der Kälte sehr leicht von Brom angegriffen. Eine Suspension dieser Verbindung in Tetrachlorkohlenstoff löste sich auf Zusatz von Brom unter Entfärbung und unter HBr-Entwicklung zunächst völlig auf und bald darauf fiel bei weiterer Bromzugabe eine farblose Verbindung aus. Diese war in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Sie ließ sich aus Benzol in blättchenartigen Kristallen vom Zersetzungspunkt $242-244^{\circ}$ erhalten. Die Elementaranalyse ergab, daß 2 Bromatome in das Molekül eingetreten waren. Es steht aber wegen der HBr-Entwicklung in der CCl_4 -Lösung außer Zweifel, daß keine einfache Anlagerung an eine Doppelbindung erfolgt war, sondern daß Wasserstoffatome durch Brom substituiert wurden. Hierdurch ist auch zu erklären, daß der Reinhardtsche Diester, in dem kein substituierbarer Wasserstoff zur Verfügung steht, von Brom nicht angegriffen wird. Gegenüber chemischen Einflüssen ist die Verbindung außerordentlich beständig. Es gelang weder durch Kochen der bromierten Verbindung mit Natriummethylat in Methanol noch durch Erhitzen mit Natriumacetat in Eisessig eine Umsetzung zu erzielen. Durch UV-Belichtung und durch Erhitzen konnten keine weiteren Bromatome in das Molekül eingeführt werden.

8) Überführung des Reinhardtschen Diesters $C_{16}H_{10}N_4(COOCH_3)_2$
in das entsprechende Diamid $C_{16}H_{10}N_4(CONH_2)_2$.

Um den eventuellen aromatischen Charakter der Reinhardt-
schen Verbindung nachzuweisen, wurde der Versuch unter-
nommen über das Säureamid durch Hofmannschen Abbau zum
Amin zu gelangen. Dieses sollte dann mit einer kupplungs-
fähigen Komponente, wie β -Naphthol in einen Azofarb-
stoff überführt werden.

Die Versuche, aus dem Diester mit Ammoniak direkt zum
Diamid zu gelangen, verliefen ergebnislos. Reinhardt
konnte durch Suspendieren des Benzoylglycyssäuremethyl-
ester- α -hydrazon in conc. Ammoniak das entsprechende
Amid erhalten. Diese Methode war aber, ebenso wie das
Einleiten von NH_3 in eine Suspension des Diesters in er-
wärmtem Methanol ohne Erfolg. Beim Aufarbeiten wurde nur
Ausgangsmaterial zurückerhalten. Es wurde deshalb der
Versuch gemacht, aus der entsprechenden Säure $C_{16}H_{10}N_4-$
 $(COOH)_2$ über das entsprechende Säuredichlorid zum Säure-
diamid zu gelangen. Die Säure wurde zu diesem Zweck so-
lange mit Thionylchlorid erwärmt, bis alles in Lösung
gegangen war. Nach Abziehen des Thionylchlorids wurde
der Rückstand mit wenig Äther gewaschen und das Säure-
chlorid in Benzol aufgenommen. Beim Einleiten von NH_3 in
die benzolische Lösung fiel das Amid in ca 60 %iger Aus-
beute aus. Aus der Elementaranalyse ergibt sich die For-
mel $C_{16}H_{10}N_4(CONH_2)_2$. Die Verbindung ist in den meisten
Lösungsmitteln schwer löslich, sie kann aus Toluol-Eis-
essig (1:1) in feinen Nadeln mit dem Zersetzungspunkt
313-314° erhalten werden.

9) Versuch zur Darstellung einer Verbindung $C_{16}H_{10}N_4(NH_2)_2$
aus dem Diamid $C_{16}H_{10}N_4(CONH_2)_2$ durch Hofmannschen Abbau.

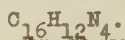
Durch Diazotierung des Amins $C_{16}H_{10}N_4(NH_2)_2$ und Verknüpfung mit kupplungsfähigen Komponenten zu einem Farbstoff - wie bereits angeführt - hätte dieser wichtige Versuch Auskunft darüber geben können, ob in dem Grundkörper $C_{16}H_{12}N_4$ ein Heterocyclus aromatischen Charakters vorliegt. Leider verliefen die entsprechenden Versuche völlig negativ.

Eine Suspension des Säureamids in wässriger Hypobromitlösung wurde weder in der Wärme noch in der Kälte angegriffen. Auch die Jeffreysche Methode ²⁵⁾, die Reaktion in methanolischer Lösung durchzuführen, führte nicht zum Ziel. Hierbei wurde ebenfalls das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten. Hofmann ²⁶⁾ führte anfangs den Abbau von Amiden zu Aminen so durch, daß er die Substanz mit Brom versetzte und anschließend Natronlauge hinzugab. Diese Methode wurde nun auf das vorliegende Diamid angewandt, mit dem Unterschied, daß wegen der ungünstigen Lösungsbedingungen statt Natronlauge, in Anlehnung an die Jeffreysche Methode, eine Natriummethylatlösung verwendet wurde. Unter diesen Bedingungen trat bei dem in der Kälte durchgeführten Versuch, unter Verseifung des Diamids und Decarboxylierung, Brom in das Molekül ein, unter Bildung desselben Bromkörpers $C_{16}H_{10}N_4Br_2$ mit dem Zersetzungspunkt 243° , wie er durch Bromierung des Grundkörpers $C_{16}H_{12}N_4$ erhalten worden war (vergl. S.23).

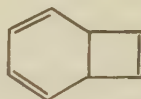
25) J.Gutt, Ber.dtsch.chem.Ges., 40, 2061 Anm.2 (1907)
E.Jeffrey, Ber.dtsch.chem.Ges., 30, 898 (1897)

26) Die Methoden d. Organischen Chemie, J.Houben,
Bd. 4, 477 (1941), G.Thieme Verlag, Leipzig

10) Versuch zur Anlagerung von Chinon an die Verbindung



Reppe hat eingehende Versuche angestellt, an das konjugierte System des Cyclooctatetraens Chinon bzw. Maleinsäureanhydrid anzulagern. Er konnte dabei nachweisen, daß das Cyclooctatetraen in der Art des Bicyclo-(0,2,4)-octatrien-(2,4,7) reagiert. Grundsätzlich müßte es beim Vorliegen einer cyclooctatetraen-ähnlichen Struktur für die Verbindung



$C_{16}H_{12}N_4$ möglich sein, eine entsprechende Addition zu erzielen, da bei konjugierten C=N-Doppelbindungen ebenfalls Anlagerung von dienophilen Molekülen im Sinne der Diensynthese erfolgen kann ²⁷⁾.

Die Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$ wurde zu diesem Zweck in Xylollösung mit der äquimolaren Menge Benzochinon einige Stunden gekocht. Eine Anlagerung war nicht festzustellen, das Ausgangsmaterial wurde wieder zurückerhalten. Neuerdings hat Cope ²⁸⁾ gezeigt, daß für die Anlagerung von Benzochinon an phenylsubstituiertes Cyclooctatetraen mehrtägiges Kochen erforderlich ist. Das Versagen der Chinonanlagerung an die Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$, die bekanntlich 2 Phenylgruppen enthält, braucht deshalb aber noch nicht gegen das Vorliegen einer cyclooctatetraen-artigen Struktur zu sprechen.

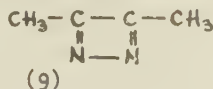
27) Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie I
2. Auflage Seite 355-358 (1944), Verlag Chemie GMBH,
Weinheim a.d. Bergstr.

28) A.C.Cope u. D.S.Smith, J.Amer.chem.Soc., 74,
5136-5139 (1952)

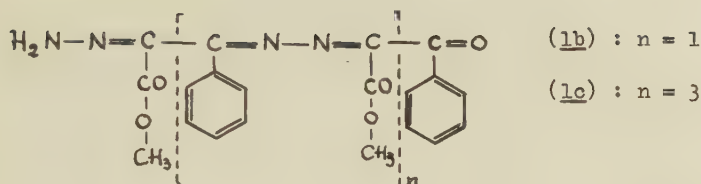
Besprechung der Versuchsergebnisse und Ableitung von
Strukturformeln für die Reinhardtsche Verbindung bzw.
für deren Umwandlungsprodukte.

In dem Reinhardtschen Körper $C_{20}H_{16}O_4N_4$ liegt, wie gezeigt werden konnte, ein Dicarbonsäuredimethylester $C_{16}H_{10}N_4(COOCH_3)_2$ (1) vor, der sich zu einer entsprechenden Dicarbonsäure $C_{16}H_{10}N_4(COOH)_2$ (2) verseifen läßt. Diese Säure kann durch Erwärmen in conc. Schwefelsäure zu dem neutralen "Grundkörper" $C_{16}H_{12}N_4$ (3) decarboxyliert werden. (3) läßt sich im Gegensatz zu (1) unter Substitution von 2 Wasserstoffatomen zu einem Körper $C_{16}H_{10}N_4(Br)_2$ (4) bromieren. Bei der Oxydation von (3) mit Chromsäure entsteht eine einbasische Carbonsäure $C_{15}H_{11}N_4(COOH)$ (5). (1) läßt sich außerordentlich schwer katalytisch reduzieren (bei 90° , 90 atü) zu einem Produkt $C_{16}H_{16}N_4(COOCH_3)_2$ (6), das sich nach Verseifung zu einer Verbindung der Formel $C_{16}H_{18}N_4$ (7) decarboxylieren läßt. Bei der energischen Reduktion von (1) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Essigsäureanhydrid entsteht neben 2-Phenyltriazol (8) und Ammoniak wahrscheinlich Aethylbenzol. Das Phenyltriazol ist neben trivialeren Abbauprodukten, wie Ammoniak und Benzoesäure, die einzige bekannte Verbindung, die bei der chemischen Veränderung der Verbindung $C_{20}H_{16}O_4N_4$ (1) bzw. $C_{16}H_{12}N_4$ (3) isoliert werden konnte.

Die von Curtius¹⁵⁾ für das Einwirkungsprodukt von Hydrazin auf Diacetyl aufgestellte Formel (2) eines Dimethylaziäthans ist, wie schon erwähnt, von Zimmerman und Lochte¹⁶⁾ widerlegt worden. Doch auch die nach



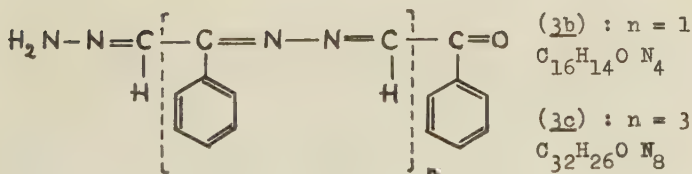
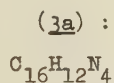
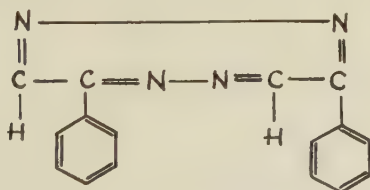
15) und 16) vergl. Seite 10



Die gleichen Verhältnisse ergeben sich für die nach der Verseifung decarboxylierte Verbindung (3), s. Tab. II.

T A B E L L E II

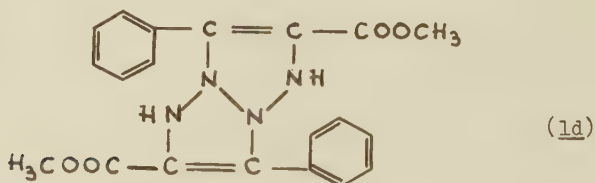
		% C	% H	% N	% O
berechnet	3a	73,82	4,65	21,52	--
"	3b	69,04	5,08	20,13	5,75
"	3c	71,36	4,87	20,80	2,97
gefunden		73,68	4,67	21,44	



Aus der Analyse geht einwandfrei hervor, daß ein "Diazin" vorliegt, das keinen Sauerstoff enthält. Der Einwand, daß in dieser Verbindung ein höher polymerisiertes Pro-

dukt mit einer Ketogruppe als Endgruppe vorliegen könnte, deren Vorhandensein bei der Analyse entgangen sei, kann dadurch widerlegt werden, daß die Substanz im Vakuum bei ca 220° unzersetzt sublimierbar ist, was bei einem polymeren Produkt ausgeschlossen sein dürfte. Auch die ausgezeichnete Kristallisationsfähigkeit des Diesters (gut ausgebildete Nadeln bis zu 5 mm Länge) und der decarboxylierten Verbindung (schimmernde Blättchen) deuten darauf hin, daß kein polymeres Produkt vorliegt. Da also die Kondensation vom Benzoylglyoxylsäuremethylester- α -hydrazon zu einem kettenförmig polymerisierten Körper ausgeschlossen ist, kommt - hauptvalenzmäßig zu formulieren - nur eine ringförmige Struktur in Betracht. Es erhebt sich nun die Frage, in welcher Weise die Verbindung ringförmig aufgebaut sein könnte.

Zunächst sei eine Formel in der Art eines bicyclischen Triazolinderivates diskutiert, in der das bei der Jodwasserstoff-Reduktion anfallende Phenyltriazolgerüst vorgebildet ist (1d).

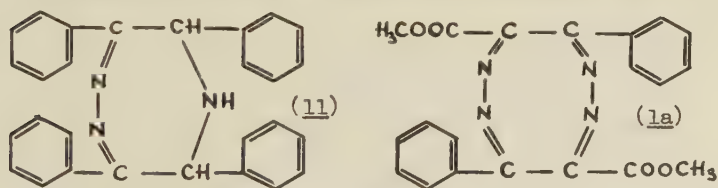


Diese Verbindung ($C_{20}H_{18}O_4N_4$) unterscheidet sich aber von der Reinhardtschen durch einen Mehrgehalt von 2 Wasserstoffatomen. Man kann nach den analytischen Ergebnissen - sowohl des Reinhardtschen Diesters als auch der decarboxylierten Verbindung - jedoch das Vorhandensein einer derartigen Formel, die wohl das physikalische Verhalten der Verbindung erklären könnte, ausschliessen, wie sich aus der Gegenüberstellung der errechneten Wasserstoffwerte für die beiden Verbindungen und der gefundenen Wasserstoffwerte ansehen läßt.

T A B E L L E III

Formel	H ber.	H gef.
$C_{20}H_{16}O_4N_4$	4,29	} 4,31
$C_{20}H_{18}O_4N_4$	4,80	
$C_{16}H_{12}N_4$	4,65	} 4,67
$C_{16}H_{14}N_4$	5,39	

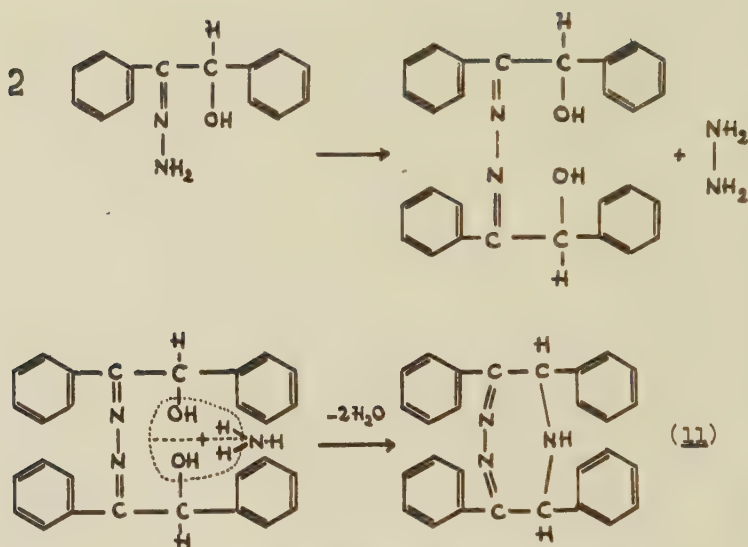
Van Alphen ³⁰⁾ hat beim Versuch, das Benzoinazin aus Benzoin und Hydrazin darzustellen, neben Benzilazin einen eigenartigen Heterocyclus vom Schmelzpunkt 261° mit der Summenformel $C_{28}H_{23}N_3$ erhalten. Schon Curtius ³¹⁾ hat die gleiche Verbindung durch thermische Zersetzung von Benzoinhydrazon dargestellt und für dieses Produkt die Konstitution eines 7-Ringes vorgeschlagen (11).



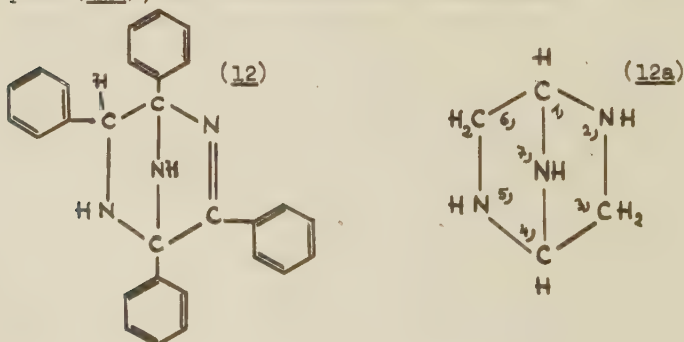
Diese Formel kommt der von Reinhardt für seine Verbindung angenommenen Konstitution nahe. Die Formel von Curtius könnte formal folgendermaßen gedeutet werden: Ein Teil des Benzoinhydrazons mag unter Abspaltung von Hydrazin intermediär in Benzoinazin übergehen, ein anderer Teil des Benzoinhydrazons könnte das abgespaltene Hydrazin zu Ammoniak reduzieren, wobei es selbst in das Benzilazin übergeht, das auch bei dieser Reaktion tatsächlich gefunden wird. Das entstandene Ammoniak könnte nun mit den Hydroxylgruppen von noch vorhandenem Benzoinazin zu der erwähnten Verbindung $C_{28}H_{23}N_3$ kondensieren.

30) J.v.Alphen, Recueil Trav.chim.Pays-Bas, 52, 47 (1933)

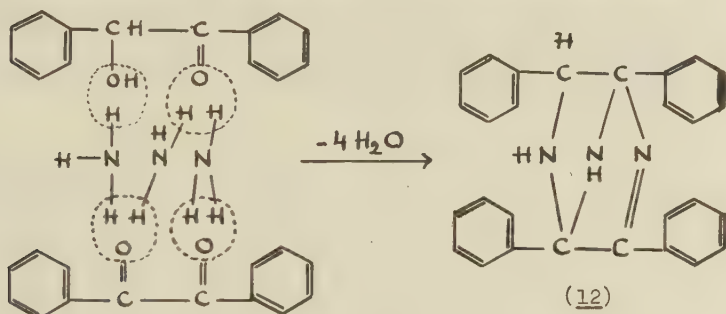
31) Th.Curtius u.A.Blumer, J.prakt.Chem.(2) 52, 117 (1895)



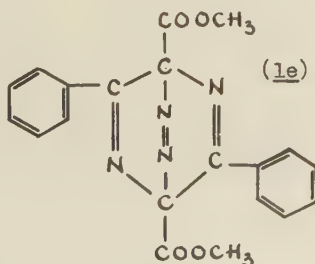
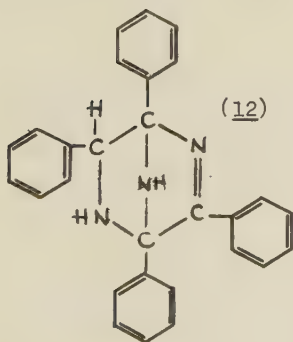
Van Alphen konnte aber Diacyl- und Dialkylderivate dieser Verbindung $C_{28}H_{23}N_3$ darstellen und damit nachweisen, daß die von Curtius aufgestellte Formel nicht richtig sein kann, da sie nur Möglichkeit zu Monoacyl- und Monoalkylverbindungen gibt. Um das Auftreten von Diacyl- bzw. Dialkylderivaten zu erklären, stellte van Alphen für diese Verbindung folgende Strukturformel (12) auf. Er betrachtet diese Verbindung als ein Derivat des Grundkörpers (12a), den er mit Trimidin bezeichnet.



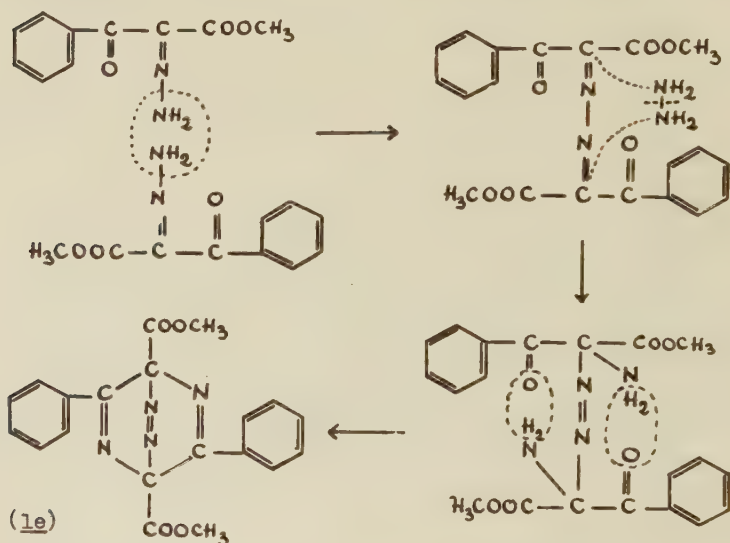
Die demnach als Δ^2 -1,3,4,6-Tetraphenyltrimidin anzu-
sprechende Verbindung (12) ist chemisch und physikalisch
sehr beständig. Für ihre Bildung nimmt van Alphen an,
daß ein Teil des zur Reaktion gebrachten Hydrazins von
Benzoin, das selber zu Benzil oxydiert wird, zu Ammoniak
reduziert wird. Ein Mol Benzil, ein Mol Benzoin und 3
Mol Ammoniak sollen nun in folgender Weise reagieren.



Diese Formel würde in der Tat die Bildung eines Diacyl-
bzw. Dialkylproduktes erklären. Die Verbindung gibt je-
doch kein Nitrosoderivat und nur in methanolischer Lös-
ung ein salzsaures Salz, während sie in wässriger Lösung
nicht zur Salzbildung befähigt ist, was mit dem Vorhan-
densein der beiden sekundären Aminogruppen schlecht in
Einklang zu bringen ist. Die von van Alphen gegebene Er-
klärung für die Bildung des Δ^2 -1,3,4,6-Tetraphenyltrimi-
dins (12) läßt sich auf die Verbindung von Reinhardt

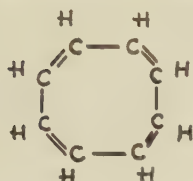


nicht ohne weiteres übertragen. Eine ähnliche Formel (1e) ließe sich für die Reinhardtsche Verbindung $C_{16}H_{10}N_4(COOCH_3)_2$ konstruieren, aber ihre Entstehungsweise wäre wesentlich schwieriger zu deuten als diejenige des Δ^2 -1,3,4,6-Tetraphenyltrimidins. Man könnte so argumentieren, daß sich zunächst aus 2 Mol Benzoylglyoxylsäuremethylester- α -hydrazon unter Hydrazinabspaltung ein Azin bildet, das dann intermediär in folgender Weise wieder Hydrazin in 1,4-Stellung anlagert und unter anschließender Kondensation in die Verbindung $C_{20}H_{16}O_4N_4$ übergeht.

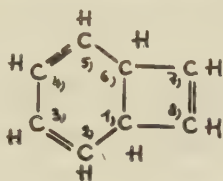


Außer dieser Struktur entspricht den Analysenergebnissen noch das schon von Reinhardt postulierte Analogon zum Cyclooctatetraen (1a), dessen Entstehungsweise chemisch wesentlich besser verständlich wäre, als diejenige des trimidinähnlichen Körpers.

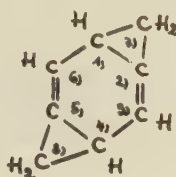
Das Cyclooctatetraen kann nach Reppe in verschiedener Weise reagieren, so als ob in ihm je nach den Versuchsbedingungen das reguläre Cyclooctatetraen als 8-Ring (13a) oder das Bicyclo-(0,2,4)-octatrien-(2,4,7) (13b) oder auch das 1,2-4,5-Dimethylen-cyclohexadien-(2,5) (13c) vorläge.



(13a)



(13b)



(13c)

Die Reinhardtsche Verbindung und das Cyclooctatetraen unterscheiden sich in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten außerordentlich. Während das gelbgefärbte und niedrigschmelzende Cyclooctatetraen verhältnismäßig unbeständig ist und einen stark ungesättigten Charakter aufweist, ist die farblose, hochschmelzende Reinhardtsche Verbindung chemisch recht indifferent. Leider mißlang es, diesen Körper über das Säureamid und anschließenden Hofmannschen Abbau in ein Aminoderivat zu überführen und durch die Kupplungsfähigkeit des diazotierten Aminokörpers den eventuellen aromatischen Charakter der Verbindung nachzuweisen.

Es wurde nun versucht, auf optischem Wege (UV- und UR-Spektren) Einblick in die Struktur zu erhalten. Die UV- und UR-Spektren der beiden Verbindungen, des Reinhardtischen Diesters $C_{16}H_{10}N_4(COOCH_3)_2$ und des daraus dargestellten Grundkörpers $C_{16}H_{12}N_4$, sind vom Battelle-Institut in Frankfurt durchgeführt worden ⁺⁾ . Es erscheint zweckmäßig, zunächst aus den Banden des UV- bzw. UR-Spektrums allgemeine Aussagen zu entnehmen und darauf deren Übereinstimmung mit den recht verwickelten Formulierung

⁺⁾ Bei der Auswertung der Spektrogramme unterstützte mich in dankenswerter Weise Herr Dr. A. Reuter vom Battelle-Institut in Frankfurt am Main.

ungsverhältnissen der Reinhardtschen Verbindung bzw. deren Grundkörper zu ermitteln.

Ergebnisse der UR-Spektren.

a) Estergruppen :

Die Methylgruppen treten mit relativ starken Banden bei 2925 bis 2825 cm^{-1} deutlich in Erscheinung. Die leichte Unsymmetrie in der Esterbande ($-\text{C}=\text{O}$) 1705 bis 1720 cm^{-1} läßt darauf schließen, daß die beiden Estergruppen nicht genau gleichwertig an den Molekülrest gebunden sind. Die Bande ist außerdem gegenüber α, β -ungesättigten Estern und Arylestern etwas nach langwelligem Bereich verschoben, woraus gefolgert werden kann, daß die Estergruppe an ein stark konjugiertes System gebunden ist.

b) $\text{C}=\text{N}$ - bzw. $\text{N}=\text{N}$ -Banden :

Das Vorliegen offenkettiger Verbindungen ist ausgeschlossen, da die charakteristischen Banden von 1640 bis 1690 cm^{-1} für isolierte und 1630 bis 1680 cm^{-1} für offenkettige konjugierte $\text{C}=\text{N}$ - oder $\text{N}=\text{N}$ -Bindungen weder beim Ester noch bei der decarboxylierten Verbindung beobachtet werden. Dagegen können die Banden 1530 bis 1485 cm^{-1} für den Ester und 1470 bis 1445 cm^{-1} für die decarboxylierte Verbindung auf ein cyclisch vollkonjugiertes System mit $\text{C}=\text{N}$ - bzw. $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindungen hindeuten. Es sei dabei bemerkt, daß sich Unterschiede zwischen $\text{C}=\text{N}$ - und $\text{N}=\text{N}$ -Bindungen optisch nicht feststellen lassen.

c) Aromatische CH -Bindungen :

Die Banden von 3010 bis 3030 cm^{-1} waren zu erwarten als Kennzeichen der Phenylreste.

d) Spezielle =OH-Bindungen :

Bei der decarboxylierten Verbindung tritt eine starke Bande bei 3100 cm^{-1} auf, die einigen Verbindungen z. B. dem Pyrrol, Furan etc. der =OH-Gruppierung zuzuordnen ist.

e) Gesättigte CH-Gruppe : *

Interessant ist die Absorption der decarboxylierten Verbindung bei 2900 cm^{-1} , die mit Sicherheit einer CH-Schwingung an einem gesättigten C-Atom zugeschrieben wird.

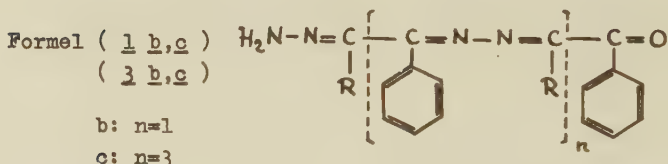
f) Endgruppen der Polyazine :

Die aus der Polyazinformel zu erwartenden Banden für die funktionellen Endgruppen, 1590 bis 1650 cm^{-1} für Deformationsschwingungen der endständigen NH_2 -Gruppe und 1720 cm^{-1} für die C=O-Gruppe, treten nicht auf.

Ergebnisse der UV-Spektren.

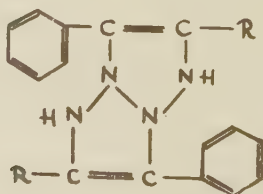
Das UV-Spektrum vom Ester zeigt ein Maximum bei 315 bis $320\text{ m}\mu$ und einen Abfall der Absorption bei 325 bis $340\text{ m}\mu$, während die decarboxylierte Verbindung ein Maximum bei 320 bis $335\text{ m}\mu$ und einen Abfall ab $340\text{ m}\mu$ zeigt. Benzolringe, die mit einem konjugierten Doppelbindungssystem in Konjugation stehen, zeigen einen Abfall von 320 bis $340\text{ m}\mu$, was etwa den hier gemachten Beobachtungen entsprechen würde.

Übereinstimmung der optischen Ergebnisse mit den für
die Reinhardtsche Verbindung (R = COOCH₃, Formelreihe 1)
bzw. den entsprechenden decarboxylierten Körper (R = H,
Formelreihe 3) formal konstruierbaren Formeln.



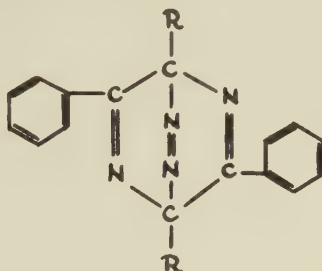
Diese Formel entspricht wohl der optischen Analyse in Bezug auf Estergruppen an stark konjugierten Systemen. Sie enthält aber kein vollkonjugiertes, cyclisches System mit C=N-Gruppen, wie es aus dem UR-Spektrum zu vermuten ist. Es fehlt für die decarboxylierte Verbindung eine gesättigte CH-Gruppe. Das Ergebnis des UV-Spektrums würde (Benzolring konjugiert mit einem konjugierten Doppelbindungssystem) der Formel entsprechen, während - und das dürfte das Entscheidende sein - in dem UR-Spektrum weder eine Hydrazono- noch eine Keto-Gruppe nachweisbar ist. Besonders letztere würde selbst bei höherem Polymerisationsgrad (n = 10) noch in Erscheinung treten. Danach ist also die Polyazinformel als sehr unwahrscheinlich auszuschließen.

Formel (1 d)
 (3 d)



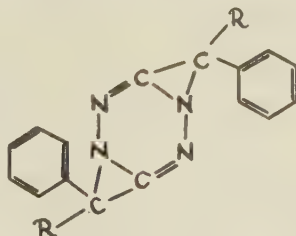
In dieser Formel liegt weder ein vollkonjugiertes cyclisches System vor, noch sind in ihr Benzolkerne mit konjugierten Doppelbindungen konjugiert. Auch eine gesättigte CH-Gruppe fehlt bei $R = H$. Die Estergruppen ($R = COOCH_3$) sind nicht an ein konjugiertes System gebunden, sondern gleichartig an C-Atome. Aus diesem Grunde scheidet diese Formel aus.

Formel (1 e)
(3 e)



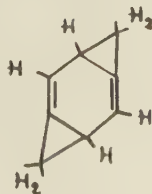
Bei $R = H$ sind gesättigte CH-Gruppen vorhanden. Die Estergruppen ($R = COOCH_3$) sind gleichartig gebunden und stehen nicht an konjugierten Systemen. Auch ein vollkonjugiertes cyclisches System mit O=N-Gruppen liegt nicht vor. Die Benzolkerne sind nicht mit konjugierten Doppelbindungen konjugiert. Auch diese Formel dürfte also für die Reinhardtsche Verbindung nicht in Betracht kommen.

Formel (1 f)
(3 f)



Bemerkung :

Die Reppesche Tricyclus-Form des Cyclooctatetraens läßt sich auf die Verhältnisse des Reinhardt-schen Diesters ($R = COOCH_3$) nicht

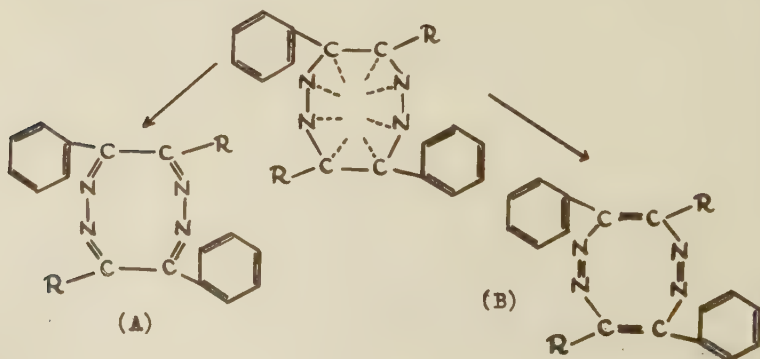


übertragen, denn für die Umwandlung aus der 8-Ringform in die tricyclische Form (1f und 3f) müßte eine Wanderung von Ester- bzw. Phenylgruppen angenommen werden. Bei der decarboxylierten Verbindung ($R = H$) wäre eine Wanderung von Wasserstoffatomen denkbar, aber, da diese aus dem Ester dargestellt wird, sehr unwahrscheinlich. Man muß allerdings bedenken, daß die tricyclische Form des Cyclooctatetraens von Reppe auch nicht exakt bewiesen wurde, sondern nur postuliert wurde, um chemische Reaktionen des Cyclooctatetraens (Oxydation zu Terephthalsäure) zu deuten.

Nach den optischen Befunden ist die Formel (1f und 3f) ebenfalls äußerst unwahrscheinlich. Die Existenz gesättigter CH-Gruppen ist allerdings gegeben, die Estergruppen sind jedoch nicht an konjugierte Systeme gebunden, sondern sie sind gleichwertig. Es liegt weder ein vollkonjugiertes cyclisches System mit $C=N$ -Gruppierung vor, noch sind die Phenylgruppen mit konjugierten Systemen konjugiert. Auch diese Formulierung für die Reinhardt'sche Verbindung ist äußerst unwahrscheinlich.

Formel (1 a : A, B) und (3 a : A, B)

Infolge Mesomerie lassen sich für die 8-Ring-Formel zwei verschiedene Grenzformeln zeichnen.



In beiden Formeln stehen die Estergruppen an konjugierten Systemen, sie sind jedoch gleichartig gebunden. Die Formel (A) hat vor (B) den Vorzug, daß in ihr ein vollkonjugiertes cyclisches System mit C=N-Banden vorliegt. In beiden Formeln sind Phenylgruppen mit konjugierten Systemen konjugiert. Eine gesättigte CH-Bindung liegt bei R = H jedoch nicht vor. Aus diesem Grunde ist die Formel in Zweifel zu ziehen.

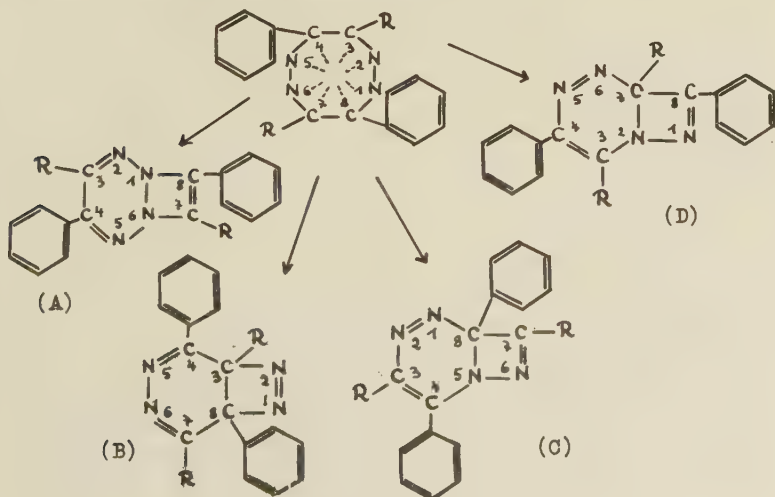
Formel (1 g : A, B, C, D) und (3 g : A, B, C, D)

Bemerkung :

Die bicyclische Formel für das Cyclooctatetraen von Reppe kann als bevorzugte mesomere Grenzform gedeutet werden.



Sie läßt sich auch für die Reinhardtsche Verbindung konstruieren, nur daß in diesem Fall durch die 4 Stickstoffatome als Heteroatome und durch die Substituenten wesentlich kompliziertere Verhältnisse entstehen. Es sind vier verschiedene Grenzformen denkbar.

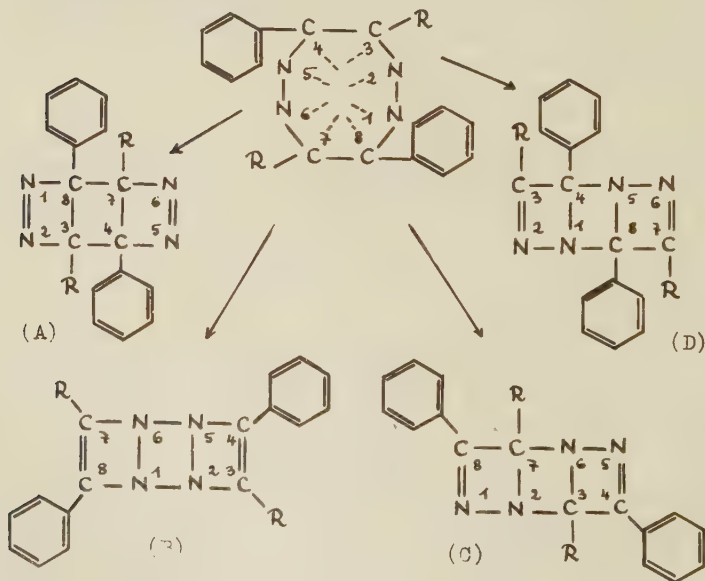


Von diesen Formulierungen sind für $R = H$ nur bei (B) und (D) je eine gesättigte CH-Bindung vorhanden. Einen mit einem konjugierten System konjugierten Benzolrest besitzen die Formelbilder (B) und (C). Die Formel (B) hat also den Vorzug vor (C) und auch vor (D), da sie auch der Forderung : Estergruppen an konjugiertem System, entspricht. Ungleichmäßige Bindung der Estergruppen kommt allen Formeln zu. Vollkonjugierte Systeme mit C=N-Gruppen sind in keiner Formel vorhanden, wenn auch diese Formeln der Forderung nahekommen.

Hieraus ist zu entnehmen, daß die optischen Befunde am besten auf die Formel (1 g B) und (3 g B) passen.

Formel (1 h : A, B, C, D) und (3 h : A, B, C, D)

Außer diesen Bicyclo-tetrazaoctatetraen-Formeln lassen sich ad hoc durch Mesomerie auch tricyclische Systeme mit 3 Vierringen in folgender Weise aufstellen.



Alle diese Formeln (1h . A,B,C,D) und (3h : A,B,C,D) entsprechen den optischen Ergebnissen nur in wenigen Punkten. Die Estergruppen stehen nicht an konjugierten Systemen und sind nicht ungleichmäßig gebunden. Die Phenylgruppen sind nicht mit konjugierten Systemen konjugiert. Es liegen keine vollkonjugierten Systeme mit C=N-Gruppierung vor. Lediglich die Formel (A) und (C) besitzen für R = H gesättigte CH-Gruppen. Diese Formeln haben also für die Reinhardtsche Verbindung sehr wenig Wahrscheinlichkeit.

Übereinstimmung des chemischen Verhaltens der Reinhardt-
schen Verbindung mit den formal konstruierbaren Formeln.

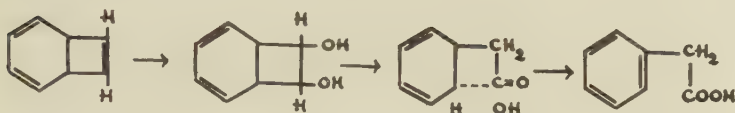
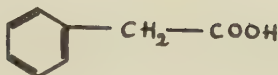
Im Anschluß sei besprochen, wie weit sich das chemische Verhalten der Verbindung mit den hier aufgestellten Formeln in Einklang bringen läßt.

Das Ergebnis der Hydrierung der Reinhardtschen Verbindung, bei der nur 6 Wasserstoffatome aufgenommen werden (statt der zu erwartenden 8 Wasserstoffatome für die 8-Ringformel) paßt auf die optisch wahrscheinlichste Formel (lgB) bzw. (3gB), wie übrigens auch auf alle Bicycloformeln. Sie erklärt nicht die Unlöslichkeit der hydrierten Verbindung in Säure, wobei vermerkt werden soll, daß auch das Trimidinderivat von Zimmerman und Lochte nicht in Säuren löslich ist. Die Formel (lgB und 3gB) erklärt auch nicht das chemische Verhalten der Verbindung bei der Bromierung, der Oxydation und der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure.

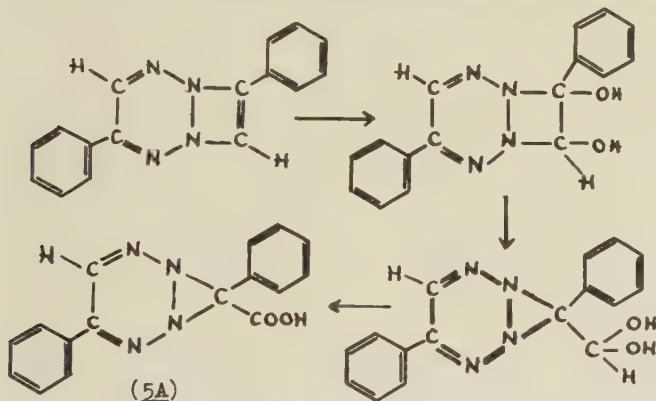
Die Bromierung, bei der 2 Wasserstoffatome durch Brom ersetzt werden, paßt am besten auf die Formeln (lf und 3f) bzw. (1h:A,C und 3h:A,C). Allerdings darf nicht verschwiegen werden, daß in einem solchen Bromierungsprodukt die Bromatome leicht austauschbar sein müßten, was aber nicht der Fall ist. Eine klare Deutung für das Verhalten des Bromkörpers, in dem die Bromatome fest wie an einer Doppelbindung haften, läßt sich durch die Formelbilder nicht ohne weiteres ableiten. Die Halogenierung verläuft offenbar völlig anders als beim Cyclooctatetraen, bei dem successive Anlagerung an die Doppelbindungen eintritt.

Eigenartig ist das Ergebnis bei der Oxydation, wobei eine Monocarbonsäure erhalten wurde, ohne daß dabei Stickstoff aus der Verbindung abgespalten wurde. Bei der Oxydation des Cyclooctatetraens entsteht unter gewissen Bedingungen

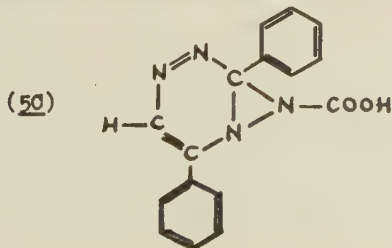
Phenyllessigsäure, was durch Ringspaltung der bicyclischen Form ge-
deutet wird.



Überträgt man diese Verhältnisse auf die decarboxylierte
Reinhardt'sche Verbindung, so würde sich für die Formel
(3 g A) nach dem Analysenergebnis, allerdings nicht un-
ter Ringsprengung, sondern unter Ringverengung, eine
Säure auf Grund folgender Formulierung ableiten lassen (5A).

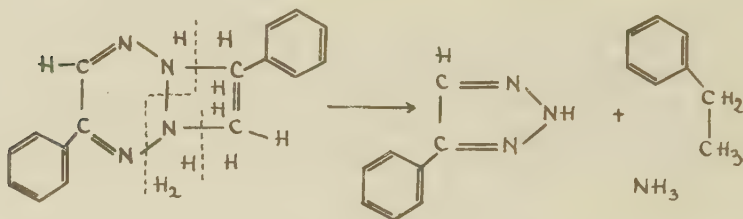


Auch von der Formel (3 g Q) aus ließe sich eine ähnliche,
aber unwahrscheinlichere Formel ableiten (5Q).



Die Formeln (3hB) und (3hD) lassen sich hierfür nicht heranziehen, da nicht einzusehen ist, warum unter den energischen oxydativen Bedingungen nicht Dicarbonsäuren hätten entstehen sollen.

Aus der 8-Ringformel (3a A bzw. B) und der Formel (3gA) ließen sich auch am besten die Entstehung von Phenyltriazol bei der Reduktion mit Jodwasserstoff deuten, z.B. bei (3gA).



Aus dem chemischen Verhalten und den optischen Analysen geht hervor, daß beide Kriterien in vieler Hinsicht nicht übereinstimmen. Es muß aber bei der Bewertung der optischen Analyse bemerkt werden, daß sie bei den vorliegenden komplizierten Verhältnissen nur Hinweise geben kann, da für eine ganz exakte Aussage zu wenig Vergleiche mit möglicherweise ähnlich gebauten Verbindungen vorliegen.

Man kann nur aus den bisherigen Ergebnissen, also aus den Elementaranalysen, aus den Molgewichtsbestimmungen, der guten Kristallisierbarkeit und der Sublimierbarkeit folgern, daß die Verbindungen niedermolekular sind und den Summenformeln $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4$ entsprechen. Nach den Bruttoformeln und den optischen Analysen kommen für die Struktur dieser Verbindungen am meisten Formulierungen in der Art des Cyclooctatetraens in Betracht, ohne daß damit allerdings ihr chemisches Verhalten (schwere Hydrierbarkeit und Beständigkeit) und die physikalischen Eigenschaften (Farblosigkeit und hoher Schmelzpunkt), die so grundsätzlich vom Cyclooctatetraen abweichen, erklärt werden können. Die relativ schwierige

Darstellung der Reinhardtschen Verbindung und das Vorliegen sehr kleiner Mengen unbekannter chemischer Abbauprodukte erschwerten die restlose Aufklärung der offenbar recht kompliziert strukturierten Verbindung. Man kann sich vorstellen, daß vor allem durch die Heteroatome mesomere Grenzzustände, wie sie in den Formeln (1g und 3g) vorliegen, stabilisiert sind und Anlaß zu ganz anderen physikalischen Eigenschaften geben, wie sie das Cyclooctatetraen zeigt. Daß im von Reinhardt postulierten 8-Ring im Gegensatz zum Cyclooctatetraen ein aromatisches System vorliegt, das ebenfalls die physikalischen Eigenschaften erklären würde, ist äußerst unwahrscheinlich, da für den aromatischen Zustand nach Hückel ein 6π -Elektronensystem vorhanden sein müßte, während 8π -Elektronen vorliegen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung des Benzoylglyoxylsäuremethylester- α -
hydrazons aus Benzoyldiazoessigsäuremethylester.

Zu einer Lösung von 10 g (0,049 Mol) Benzoyldiazoessigsäuremethylester in 100 ccm Eisessig werden 0,1 g fein zerriebenes PdCl_2 gegeben. Der Ansatz wird unter normalen Bedingungen bei Zimmertemperatur hydriert. Bereits nach 5 Minuten färbt sich der Katalysator schwarz und die Wasserstoffaufnahme beginnt. Die Hydrierung wird abgebrochen, sobald 1,2 Lit. Wasserstoff (0,054 Mol) aufgenommen sind, was ungefähr eine Stunde beansprucht. Der Katalysator wird abgesaugt und das Filtrat bei 40° Wasserbadtemperatur im Vakuum auf ca 10 ccm eingeengt. Nach Zusatz von 20 ccm eines Gemisches aus Eisessig, Methanol und Wasser (1:2:2) wird kurz erwärmt, bis Lösung des manchmal mit Kristallen durchsetzten Sirups eingetreten ist. Nach dem Erkalten erfolgt durch Anreiben oder Animpfen Kristallisation. Nach einigen Stunden saugt man ab und wäscht mit wenigen ccm des obigen Gemisches nach.

Ausbeute : 4,6 g = 45 % d.Th. Fp 96-97°

Die Mutterlauge wird stark eingeengt und mit etwas Wasser und einigen Tropfen Methanol versetzt; falls ein Öl dabei ausfällt, fügt man noch einige Tropfen Methanol zu. Über Nacht fallen fast farblose Kristalle aus. Nach dem Absaugen wird mit wenigen ccm des Gemisches Eisessig, Methanol und Wasser (1:2:2) nachgewaschen.

Ausbeute : 1,0 g Fp 96-97°

Die Gesamtausbeute beträgt also 5,6 g = 55 % d.Th.
Aus Methanol mehrfach unkristallisiert, schmilzt die Verbindung bei 102°, Zersetzung bei 175°.
Sie läßt sich bei 120° Badtemperatur im Hochvakuum unzersetzt "sublimieren".



MG : 206,19

Analyse :

Ber.:	58,25 % C	Gef.:	58,48 % C	(E 4,858 mg : 10,41 mg CO ₂)
	4,89 % H		5,00 % H	(E 4,858 mg : 2,17 mg H ₂ O)

Isolierung des 2,4-Diphenylpyrrol-dicarbonsäure-3,5-
dimethylesters aus der Mutterlauge des Benzoylglyoxyl-
säuremethylester- α -hydrazons.

Die Mutterlauge der Herstellung des Benzoylglyoxylsäuremethylester- α -hydrazons wird für die Isolierung des 2,4-Diphenylpyrrol-dicarbonsäure-3,5-dimethylesters aufbewahrt. Die Mutterlauge von 3 gleichen Ansätzen, die von je 10 g Benzoyldiazoessigsäuremethylester ausgingen, werden vereinigt und im Vakuum völlig eingedampft. Der sirupöse Rückstand wird in ca 100 ccm eines Benzol-Äther-Gemisches (1:1) aufgenommen. Die Lösung wird wiederholt mit verd. HCl ausgeschüttelt, bis die anfangs gelbgefärbte, wässrige Schicht farblos ist. Darauf wird in gleicher Weise die Benzol-Äther-Schicht mit Bicarbonatlösung ausgeschüttelt, bis diese ebenfalls farblos geworden ist. Die mit Na₂SO₄ getrocknete Benzol-Äther-Schicht wird im Vakuum eingedampft. Wenn sich nach mehrtägigem Stehen aus dem sirupösen Rückstand Kristalle abgeschieden haben, wird mit wenig Äther verrieben und der dabei erhaltene Niederschlag abgesaugt.

Wie der Mischschmelzpunkt zeigt, handelt es sich hierbei um restliches Benzoylglyoxylsäuremethylester- α -hydrazon.

Läßt man den aus der ätherischen Mutterlauge durch Verdampfen erhaltenen Sirup weitere 14 Tage stehen, so bilden sich in dieser Zeit Kristalle in feinen, farblosen, drusigen Aggregaten, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol einen Schmelzpunkt von 191° zeigen.

Wie die Analyse und der Abbau zum entsprechenden 2,4-Diphenylpyrrol zeigen, handelt es sich um den 2,4-Diphenylpyrrol-dicarbonsäure-3,5-dimethylester.

Ausbeuten : 300-400 mg = 1,2 - 1,6 % d.Th.

Mäßig löslich in Eisessig und Methanol. Aus Methanol kann die Substanz umkristallisiert werden und wird dabei in drusigen Aggregaten erhalten.

Fp 191-192°

$C_{20}H_{17}O_4N$

MG : 335,34

Analyse :

Ber.:	71,63 % C	Gef.:	71,57 % C (E 4,370 mg : 11,46 mg CO ₂)
	5,12 % H		5,17 % H (E 4,370 mg : 2,02 mg H ₂ O)
	4,18 % N		4,29 % N (E 4,752 mg : 0,179 ccm N ₂ 24°/ 753,5 mm)

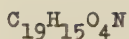
Partielle Verseifung des 2,4-Diphenylpyrrol-dicarbon-
säure-3,5-dimethylesters zum 2,4-Diphenylpyrrol-dicar-
bonsäure-3,5-methylester-(3).

100 mg 2,4-Diphenylpyrrol-dicarbon-säure-3,5-dimethylester werden zur Verseifung ca 30 Minuten mit einem Gemisch aus 8 ccm Methanol und 2 ccm 10 %iger Natronlauge unter Rückfluß gekocht. Mit 5 ccm verd. HCl wird darauf angesäuert und die Estersäure durch Anreiben zum Kristallisieren gebracht. Nach 2-3 Stunden wird abgesaugt und das Produkt im Vakuumexsikkator getrocknet.

Ausbeute : 79 - 89 mg = 82 - 93 % d.Th.

Leicht löslich in Methanol und Äther, löslich in Benzol und Toluol. Die aus Äther umkristallisierte Substanz schmilzt bei 175-176° unter Zersetzung.

Anmerkung: Wird feuchter Äther verwandt, so schmilzt die Substanz bereits bei 95°, sie wird jedoch bei weiterem Erhitzen wieder fest und zeigt darauf den oben genannten Schmelzpunkt von 175-176°.



MG : 321,32

Analyse :

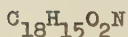
Ber.:	70,98 % C	Gef.:	70,84 % C (E 3,910 mg : 10,15 mg CO ₂)
	4,70 % H		4,81 % H (E 3,910 mg : 1,68 mg H ₂ O)
	4,36 % N		4,35 % N (E 5,682 mg : 0,219 ccm N ₂ 25,5°/ 751,5 mm)

Darstellung des 2,4-Diphenylpyrrol-carbonsäure-3-methyl-
esters.

100 mg 2,4-Diphenylpyrrol-dicarbonsäure-3,5-methylester-(3) werden durch Erwärmen auf etwa 180° in einer halben Stunde decarboxyliert. Nach dem Abkühlen wird die glasige, rot-gefärbte, feste Masse mit Äther verrieben, wodurch sich ein festes, helles Produkt abscheidet. Dieses wird zur Reinigung im Hochvakuum bei 160-165° Badtemperatur sublimiert und schmilzt dann bei 153-154°.

Ausbeute nach dem Sublimieren: 53-56 mg = 61-65 % d.Th.

Aus Toluol umkristallisiert, werden farblose Nadeln erhalten; sie schmelzen bei 158,5°.



MG : 277,31

Analyse :

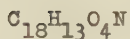
Ber.: 77,96 % C	Gef.: 77,32 % C (E 4,299 mg : 12,18 mg CO ₂)
5,46 % H	5,39 % H (E 4,299 mg : 2,07 mg H ₂ O)
5,06 % N	5,41 % N (E 4,980 mg : 0,239 ccm N ₂ 24°/ 748 mm)

Darstellung der 2,4-Diphenylpyrrol-dicarbonsäure-(3,5)
aus dem 2,4-Diphenylpyrrol-dicarbonsäure-3,5-dimethyl-
ester.

100 mg 2,4-Diphenylpyrrol-dicarbonsäure-3,5-dimethyl-
ester werden mit 20 ccm 5 %iger Natronlauge eine halbe
Stunde unter Rückfluß gekocht. Der durch Ansäuern mit
Salzsäure ausgefallene, farblose Niederschlag wird nach
dem Absaugen und Waschen mit Wasser im Vakuumexsikkator
getrocknet. Die Substanz schmilzt in rohem Zustand bei
219-220° unter Zersetzung.

Die in Methanol, Benzol und Äther lösliche Verbindung
wird aus Äther umkristallisiert. Fp 228° (Zers.)

Ausbeute: 64 - 79 mg = 70 - 85 % d.Th.



MG : 307,29

Analyse :

Ber.:	70,35 % C	Gef.:	69,98 % C (E 4,472 mg : 11,47 mg CO ₂)
	4,26 % H		4,15 % H (E 4,472 mg : 1,66 mg H ₂ O)
	4,56 % N		4,78 % N (E 2,442 mg : 0,100 ccm N ₂ 19°/ 760 mm)

Darstellung von 2,4-Diphenylpyrrol aus 2,4-Diphenyl-
pyrrol-dicarbonsäure-(3,5).

Durch Erwärmen auf 225-235° werden 100 mg 2,4-Diphenylpyrrol-dicarbonsäure-(3,5) in 20-30 Minuten decarboxyliert. Das dunkelgrüne, glasige, feste Reaktionsprodukt gibt beim Verreiben mit Äther ein Pulver. Dieses wird zur Reinigung 1-2 mal im Hochvakuum bei 150-160° Badtemperatur sublimiert.

Ausbeute : 46 - 57 mg = 65 - 80 % d.Th.

Leicht löslich in Äther, Methanol, Benzol und Toluol. Die sublimierte, aus Äther umkristallisierte Substanz wird in farblosen Nadeln erhalten. Fp 177-178°

$C_{16}H_{13}N$

MG : 219,27

Analyse :

Ber.: 87,65 % C Gef.: 87,42 % C (E 4,151 mg :
13,30 mg CO₂)

5,98 % H 6,20 % H (E 4,151 mg :
2,30 mg H₂O)

6,38 % N 6,74 % N (E 4,246 mg :
0,250 com N₂
22,5°/752,5 mm)

Anmerkung : Die Substanz ergibt mit auf anderem Wege gewonnenem 2,4-Diphenylpyrrol keine Schmelzpunktsdepression.

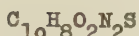
Lit.: M. A. Thorald Rogers, J. chem. Soc. (London)
(1943), 596-597

Darstellung von 5-Phenyl-1,2,3-thiodiazol-carbonsäure-
4-methylester aus Benzoyldiazoessigsäuremethylester.

- 1) 1,0 g (0,005 Mol) Benzoyldiazoessigsäuremethylester wird in 20 ccm Methanol gelöst und mit einigen Tropfen methanolischem Ammoniak versetzt. In diese Lösung wird bei Zimmertemperatur ca 2 Stunden lang mäßig schnell H_2S eingeleitet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand aus 50 ccm Petroläther umkristallisiert. Nach 2-stündigem Stehen wird abgesaugt.

Ausbeute : 0,74 g = 63 % d.Th.

Farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 63-64°.



MG : 220,24

Analyse :

Ber.:	54,53 % C	Gef.:	54,57 % C (E 4,771 mg : 9,54 mg CO_2)
	3,67 % H		3,64 % H (E 4,771 mg : 1,55 mg H_2O)
	12,72 % N		12,74 % N (E 4,699 mg : 0,529 ccm N_2 25°/ 751,5 mm)
	14,57 % S		14,87 % S (E 4,639 mg : 2,15 ccm n /50 Jod)

- 2) 1,0 g Benzoyldiazoessigsäuremethylester und 0,1 g wasserfreies Natriumacetat werden in 20 ccm Methanol gelöst. Bei Zimmertemperatur wird ca 2 Stunden lang ein mäßig schneller H_2S -Strom eingeleitet, wobei sich die Lösung gelb färbt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus 40 ccm Petroläther umkristallisiert.

Ausbeute : 0,36 g = 31 % d.Th. Fp 62°

Die Substanz läßt sich durch nochmaliges Umkristallisieren mit einem Schmelzpunkt 64° erhalten und gibt mit der unter 1 (s.Seite 56) erhaltenen Verbindung keine Schmelzpunktsdepression.

- 3) Bei einem Ansatz mit gleichen Mengen und Reaktionsbedingungen wie unter 2, jedoch ohne Zusatz von Natriumacetat oder methanolischem Ammoniak, werden 0,98 g Substanz mit einem Schmelzpunkt von 85° erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial gibt keine Schmelzpunktsdepression.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzilazin in Pyridin.

Ein Gemisch aus 3,0 g Benzilazin, 3,0 g Hydrazinhydrat und 60 ccm Pyridin wird 17 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Eindampfen der Lösung im Vakuum wird ein Sirup erhalten, der in ca 50 ccm Äther gelöst wird. Nach Eindunsten des Äthers auf ca 10 ccm wird ein Kristallgemisch erhalten, das abgesaugt wird.

Ausbeute : 1,9 g

Das Kristallgemisch besteht aus einem Gemisch von Benzilmono- und Benzildihydrazon, das sich schwer quantitativ trennen läßt. Durch fraktioniertes Umkristallisieren bzw. durch Auslese von Nadeln und quadratischen Blättchen kann eine weitgehende Auftrennung in Benzilmonohydrazon (Blättchen mit Fp 150-151° Zers.) und Benzildihydrazon (Nadeln mit Fp 147°, Zers. 190°) erzielt werden. Beide Hydrazone geben mit den entsprechenden Vergleichssubstanzen keine Schmelzpunktsdepression.

Darstellung von Benzil-bis-(acetylhydrazon) aus Benzilazin.

2,0 g Benzilazin werden mit 60 ccm Eisessig und 2 ccm Hydrazinhydrat 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich zunächst nicht umgesetztes Benzilazin ab (0,47 g, Fp 198°). Nach Abtrennung der Kristalle wird die Mutterlauge im Vakuum auf ca 5 ccm eingeengt. Nach einigen Stunden wird der entstandene gelbliche, kristalline Niederschlag abfiltriert und mit heißem Essigester solange gewaschen, bis ein farbloser Körper zurückbleibt.

Ausbeute : 0,49 g = 32 % d.Th.

Mäßig löslich in Eisessig und in Methanol.

Nadeln aus Methanol : Fp 239°

Anmerkung : Die Verbindung gibt mit Benzil-bis-(acetylhydrazon), das aus Acetanhydrid und Benzildihydrazon dargestellt wird, keine Schmelzpunktsdepression.



MG : 322,36

Analyse :

Ber.:	67,07 % C	Gef.:	66,96 % C (E 4,479 mg : 10,99 mg CO ₂)
	5,63 % H		5,84 % H (E 4,479 mg : 2,33 mg H ₂ O)
	17,38 % N		17,33 % N. (E 3,149 mg : 0,472 ccm N ₂ 22°/ 759 mm)

Darstellung von Benzilmono-acetylhydrazon aus Benzil-
monohydrazon.

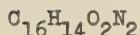
- 1) 1,0 g Benzilmonohydrazon wird mit 100 ccm Eisessig 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wird anschließend vollständig im Vakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand wird mit 10 ccm Äther versetzt und aufbewahrt. Die innerhalb von etwa 2 Tagen entstandenen Nadeln werden abgesaugt und mit Äther nachgewaschen.

Aus Methanol umkristallisiert schmilzt die Verbindung bei 141° . Ausbeute : 187 mg = 16 % d.Th.

- 2) 1,0 g Benzilmonohydrazon wird eine Stunde mit 10 ccm Acetanhydrid unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Anhydrids entstehen durch Anreiben mit Äther Kristalle, die nach einigen Stunden abgesaugt werden.

Ausbeute : 210 mg = 18 % d.Th. Fp 141°

Wie der Mischschmelzpunkt zeigt, sind beide Körper identisch.



MG : 266,29

Analyse :

Ber.:	72,16 % C	Gef.:	72,07 % C (E 4,741 mg : 12,52 mg CO ₂)
	5,31 % H		5,45 % H (E 4,741 mg : 2,31 mg H ₂ O)
	10,35 % N		0,46 % N (E 4,610 mg : 0,428 ccm N ₂ 24°/ 746,5 mm)

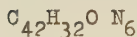
Darstellung eines Benzilpolyazins aus Benzilmonohydrazon.

4,0 g Benzilmonohydrazon werden a) in 20 ccm oder b) in 40 ccm Eisessig 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Es scheidet sich in beiden Fällen bereits während des Kochprozesses in geringen Mengen ein hellgelber, amorpher Niederschlag aus. Dieser wird nach dem Abkühlen abgesaugt und mit Eisessig und Methanol nachgewaschen.

Ausbeute : 52 - 64 mg = 1,4 - 1,7 % d.Th. Fp 225-250° Z.

Schwerlöslich in Essigester, Eisessig, Pyridin und Ligroin. Nach mehrfachem Umlösen aus einem der Lösungsmittel steigt der Schmelzpunkt auf 260-270°.

Die Substanz läßt sich im Hochvakuum nicht sublimieren.



MG : 636,72

Analyse :

Ber.:	79,22 % C	Gef.:	79,15 % C (F 4,220 mg : 12,24 mg CO ₂)
	5,06 % H		4,99 % H (E 4,220 mg : 1,88 mg H ₂ O)
	13,20 % N		12,61 % N (E 4,410 mg : 0,495 ccm N ₂ 25°/ 746 mm)

Anmerkung : In der Mutterlauge findet sich hauptsächlich Benzilazin, mit dem Fp 200°.

Benzilazin aus Benzilmonohydrazon.

Wird 1,0 g Benzilmonohydrazon mit einem Gemisch aus 1 ccm conc. Salzsäure und 5 ccm Eisessig 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt, so entsteht ein gelber Niederschlag. Dieser wird nach einer Stunde abgesaugt und mit Eisessig und Methanol nachgewaschen.

Ausbeute : 740 mg = 80 % d.Th. Fp 200°

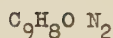
Die Substanz gibt mit Benzilazin keine Schmelzpunktsdepression.

Darstellung von 3-Phenylpyrazolon-(5).

1,0 g Benzoylglyoxylsäuremethylester- α -hydrazon wird mit 10 ccm Eisessig und 0,5 ccm Hydrazinhydrat 4 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach 1-2 Tagen sind farblose Kristalle gebildet, die nach dem Absaugen mit wenig Eisessig und Äther nachgewaschen und im Trockenschrank bei 110° getrocknet werden.

Ausbeute : 257 mg = 32,9 % d.Th. Fp 237-238°

Leicht löslich in Eisessig, mäßig bis schwer in Methanol, Essigester und Aceton. Aus Eisessig umkristallisiert, werden farblose Blättchen erhalten. Fp 239°



MG : 160,17

Analyse :

Ber.:	67,49 % C	Gef.:	67,38 % C (E 4,382 mg : 10,81 mg CO ₂)
	5,03 % H		4,98 % H (E 4,382 mg : 1,95 mg H ₂ O)
	17,50 % N		17,23 % N (E 4,241 mg : 0,628 ccm N ₂ 20°/ 759 mm)

Anmerkung : Kocht man bei obigem Ansatz nur ca 15 Minuten, so werden beim Abkühlen der Lösung gelbe Blättchen erhalten, die mit dem von Reinhardt dargestellten 5-Oxo-3-phenyl-4-hydrazono-pyrazolin (Fp 217°) keine Schmelzpunktsdepression ergeben.

Darstellung der Reinhardt'schen Verbindung $C_{16}H_{10}N_4(COOCH_3)_2$
aus Benzoylglyoxylsäuremethylester- α -hydrazon.

- 1) 10 g Benzoylglyoxylsäuremethylester- α -hydrazon werden in 100 ccm Eisessig 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach mehreren Stunden werden die in der Kälte auskristallisierten Nadeln abgesaugt und mit Äther nachgewaschen.

Ausbeute : 730 - 960 mg = 8 - 10,5 % d.Th. Fp 247°

Kocht man nach dem Absaugen den Ansatz noch weitere 10 - 12 Stunden, so erhöht sich die Ausbeute auf 1,05 bis 1,41 g = 11,5 - 15,5 % d.Th.

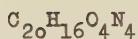
Reinigung und Eigenschaften siehe unten.

- 2) Werden 10 g Benzoylglyoxylsäuremethylester- α -hydrazon mit 10 ccm conc. Salzsäure und 50 ccm Eisessig unter Rückfluß gekocht, so tritt in der Wärme bereits nach wenigen Minuten Bildung von Nadeln auf. Nach einer Kochzeit von 10-15 Minuten wird abgekühlt und nach mehrstündigem Stehen werden die Kristalle abgesaugt und mit Äther nachgewaschen.

Ausbeute : 1,50 - 1,55 g = 16,5 - 17,0 % d.Th.

Durch Umkristallisieren aus Eisessig werden farblose Nadeln bis 5 mm Länge erhalten. Fp 247-248°

Leicht löslich in Chloroform, mäßig in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Eisessig. Die Verbindung läßt sich bei 210° Badtemperatur im Hochvakuum unzersetzt sublimieren. Sie wird durch einstündiges Erhitzen auf über 300° nicht zersetzt.



MG : 376,36

Molekulargewichtsbestimmungen :

Gef.:	415	E 1,196 mg	Campher 11,644 mg
		K = 34,7	t° = 8,6
	365	E 1,073 mg	Campher 10,925 mg
		K = 35,7	t° = 9,6
	372,5	E 0,838 mg	Campher 8,737 mg
		K = 35,7	t° = 9,2

Darstellung der Disäure $C_{16}H_{10}N_4(COOH)_2$ aus dem Rein-
hardtischen Diester $C_{16}H_{10}N_4(COOCH_3)_2$.

Verseift man 1,0 g des Diesters $C_{16}H_{10}N_4(COOCH_3)_2$ durch halbstündiges Kochen unter Rückfluß mit einem Gemisch aus 80 ccm Methanol und 40 ccm 5 %iger Natronlauge, so erhält man beim Abkühlen aus der zunächst entstandenen Gallerte lange, dünne Nadeln des Natriumsalzes.

Zweckmäßig fällt man jedoch durch Ansäuern mit verd. Salzsäure aus der noch warmen Lösung die Disäure aus. Nach kurzem Stehen wird der farblose Niederschlag abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Trockenschrank bei 110° getrocknet. F_p 270° (Zers.)

Ausbeute : 845 - 953 mg = 87 - 98 % d.Th.

Schwer löslich in Eisessig und Pyridin. Aus Eisessig werden Nadeln erhalten. Eine Eisessiglösung verfärbt sich nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur blaugrün.



Analyse : (die Analysesubstanz war umgefällt)

Ber.:	59,02 % C	Gef.:	58,68 % C	(E 4,283 mg : 9,21 mg CO_2)
	3,85 % H		3,71 % H	(E 4,283 mg : 1,42 mg H_2O)
	15,30 % N		15,34 % N	(E 4,917 mg : 0,663 ccm N_2 25°/ 755 mm)

Darstellung der Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$ durch Decarboxylieren
der Säure $C_{16}H_{10}N_4(COOH)_2$.

- 1) 1,0 g Säure $C_{16}H_{10}N_4(COOH)_2$ wird mit 8 ccm conc. H_2SO_4 übergossen und solange bei $80-90^\circ$ gehalten, bis keine CO_2 -Entwicklung mehr stattfindet (nach etwa 15-25 Minuten). Nach Eingießen in ca 150 ccm Wasser wird die ausgefallene, fast farblose Substanz abgesaugt und mit reichlich Wasser nachgewaschen, dann bei 110° im Trockenschrank getrocknet.

Ausbeute : 660 mg = 93 % d.Th. Zersetzung ab 257°

Mäßig löslich in Pyridin und Acetanhydrid, schwer löslich in Eisessig, Benzol, Toluol, Ligroin und Chloroform. Löst sich gut aus Toluol umkristallisieren und wird daraus in Blättchen erhalten.

Die Substanz kann bei $210-220^\circ$ Badtemperatur unzersetzt sublimiert werden.

Zersetzung ab 257°

(Die Substanz ist bei $259-260^\circ$ unter Verfärbung durchgeschmolzen.)

Eine Lösung in Eisessig färbt sich nach einigen Tagen blau.



MG : 260,29

Analyse :

Ber.:	73,83 % C	Gef.:	73,68 % C (E 4,578 mg : 12,36 mg CO_2)
	4,65 % H		4,67 % H (E 4,578 mg : 1,91 mg H_2O)
	21,52 % N		21,44 % N (E 3,443 mg : 0,642 ccm N_2 $24^\circ / 760,5$ mm)

- 2) Wird 1,0 g Disäure $C_{16}H_{10}N_4(COOH)_2$ mit 20 ccm Acetanhydrid eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht, so sind nach einer Stunde farblose Nadeln entstanden, die nach dem Absaugen mit Äther gewaschen werden.

Ausbeute : 530 mg = 75 % d.Th.

Zersetzung ab 257°

Der Mischschmelzpunkt mit dem unter 1 (s. Seite 67) dargestellten Körper ergibt keine Depression.

Darstellung der Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$ aus dem Benzoyl-
glyoxylsäure- α -hydrazon.

Beim Erwärmen von 5,0 g Benzoyl-glyoxylsäure- α -hydrazon auf 120-130° tritt unter starkem Aufschäumen Zersetzung ein. Das erkaltete, krustige, dunkelbraune Zersetzungsprodukt wird mehrmals mit Methanol und dann ein- bis zweimal mit wenigen ccm Toluol ausgekocht. Das nur noch schwach gefärbte Rohprodukt bleibt ungelöst zurück.

Ausbeute : 1,22 - 1,27 g = 36 - 37,5 % d.Th.

Die Substanz kann durch Umkristallisieren aus Benzol, Xylol oder Benzin gereinigt werden. Zweckmäßig wird die Reinigung jedoch durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Toluol-Eisessig (4:1) oder durch Sublimation im Hochvakuum vorgenommen.

Zersetzungspunkt 257°

Der Mischschmelzpunkt mit der unter 1 (s. Seite 67) dargestellten Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$ ergibt keine Depression.

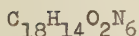
Darstellung des Diamids $C_{16}H_{10}N_4(CONH_2)_2$ aus der

Säure $C_{16}H_{10}N_4(COOH)_2$.

1,0 g Disäure $C_{16}H_{10}N_4(COOH)_2$ wird mit 20 ccm Thionylchlorid 1 Stunde bei 80-90° Badtemperatur gehalten; hierbei geht die Säure unter Rotfärbung in Lösung. Nach Abdestillieren des Thionylchlorids im Vakuum werden färbende Anteile durch Eliminieren mit wenig Äther entfernt. Das zurückbleibende Säurechlorid (Fp 209 - 210° Zers.) wird in ca 100 ccm Benzol durch Erwärmen gelöst. Nach dem Filtrieren wird durch Einleiten von Ammoniak das Chlorid in das Amid überführt, das als schwer lösliche Verbindung sofort ausfällt; nach dem Absaugen wird mit Benzol und Äther nachgewaschen.

Ausbeute : 610 mg = 64 % d.Th. Fp 314° (Zers.)

Schwer löslich in Benzol und Eisessig. Nadeln aus einem Gemisch Toluol-Eisessig (1:1): Fp 314° Zers. (korr.)



MG : 346,34

Analyse :

Ber.: 62,42 % C	Gef.: 62,19 % C (E 4,537 mg : 10,34 mg CO ₂)
4,08 % H	4,34 % H (E 4,537 mg : 1,76 mg H ₂ O)
24,27 % N	24,13 % N (E 3,227 mg : 0,680 ccm N ₂ 24°/ 757 mm)

Darstellung des 5 (bzw.4)-Phenyl-1,2,3-triazol aus dem

Reinhardt'schen Diester $C_{16}H_{10}N_4(COOCH_3)_2$.

700 mg Diester $C_{16}H_{10}N_4(COOCH_3)_2$ werden in einem Gemisch von 20 ccm Acetanhydrid-Jodwasserstoffsäure $d=1,7$ (1:1) und 1 g rotem Phosphor 9 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren des roten Phosphors werden die Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in wenigen ccm verd. Salzsäure aufgenommen und mit wenig Äther von öligen Anteilen befreit. Die filtrierte, salzsaure, wässrige Lösung wird mit festem Bicarbonat bis zu einem pH 6 - 7 versetzt und dabei erhaltener farbloser Niederschlag abgesaugt. Das Filtrat gibt, nach Zusatz einiger Tropfen 10 %iger Natronlauge, beim Kochen deutlichen Geruch nach Ammoniak.

Ausbeute : 70 - 89 mg = 26 - 33 % d.Th.

Leicht löslich in Wasser, Äther, Methanol; schwer löslich in Petroläther.

Die aus Wasser umkristallisierten Blättchen schmelzen bei 145° .

Die Verbindung läßt sich unzersetzt bei $120-125^{\circ}$ Badtemperatur im Hochvakuum sublimieren. Sie gibt mit Salzsäure ein salzsaures Salz, das in Nadeln kristallisiert. Der Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege dargestellten Phenyltriazol ergibt keine Depression.

$C_8H_7N_3$

MG : 145,16

Analyse :

Ber.:	66,19 % C	Gef.:	65,96 % C (E 4,307 mg :
			10,41 mg CO ₂)
	4,86 % H		5,07 % H (E 4,307 mg :
			1,95 mg H ₂ O)
	28,95 % N		28,89 % N (E 3,552 mg :
			0,904 ccm N ₂
			24°/ 750,5 mm)

Anmerkung :

Bei einem Ansatz gleicher Art wurde das, im wesentlichen aus Essigsäureanhydrid und Jodwasserstoffsäure bestehende Destillat mit 10 ccm Wasser versetzt und nach eintägigem Stehen mit 30 %iger Natronlauge alkalisch gemacht. Die deutlich benzolartig riechende Lösung wurde ausgeäthert, die Ätherschicht mit CaCl₂ getrocknet und der Äther abdestilliert. Der sehr geringe Rückstand roch stark nach aromatischem Kohlenwasserstoff.

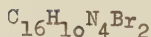
Darstellung der Verbindung $C_{16}H_{10}N_4Br_2$.

Zu 104 mg der Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$, die in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff suspendiert sind, werden 1,3 ccm einer 10 %igen Brom-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung (128 mg entsprechend der 2-molaren Menge Brom) langsam zugesetzt. Die Substanz geht zunächst völlig in Lösung und fällt am Schluß der Bromzugabe unter gleichzeitiger Entfärbung wieder aus. - Hierbei entweichen reichliche Mengen HBr-Dämpfe. - Der Ansatz bleibt einen Tag stehen, dann werden die Kristalle abgesaugt.

Ausbeute : 114 mg = 71 % d.Th. Fp 239° (Zers.)

Die aus Benzol umkristallisierten Blättchen schmelzen unter Zersetzung bei 243-244°.

Schwer löslich in Benzol, Xylol, Benzin, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Die Verbindung läßt sich bei 220-225° Badtemperatur im Hochvakuum unzersetzt sublimieren.

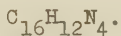


MG : 418,10

Analyse :

Ber.:	45,96 % C	Gef.:	46,26 % C (E 4,275 mg : 7,25 mg CO ₂)
	2,41 % H		2,59 % H (E 4,275 mg : 0,99 mg H ₂ O)
	13,39 % N		13,08 % N (E 4,008 mg : 0,460 ccm N ₂ 24°/ 756,5 mm)
	38,23 % Br		37,88 % Br (E 20,49 mg : 4,86 ccm n /50 AgNO ₃)

Einwirkung der 3-molaren Menge Brom auf die Verbindung



Bei den folgenden 3 Versuchen (a,b,c) wird jeweils ein aus gleichen Mengen bestehender Ansatz verwendet:

104 mg der Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4$ werden in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und 2 ccm einer 10 %igen Brom-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung (192 mg = 3-molare Menge Brom) zugegeben.

- a) Der Ansatz bleibt 5 Tage bei Zimmertemperatur stehen.
- b) Der Ansatz wird eine Stunde unter Rückfluß gekocht.
- c) Der Ansatz wird 20 Minuten lang mit UV-Licht bestrahlt.

In keinem Fall erfolgt Entfärbung, meistens ist jedoch eine HBr-Entwicklung deutlich festzustellen. Das ausgefallene Produkt wird jeweils abgesaugt und mit Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen.

Ausbeuten : 105 - 119 mg = 65 - 74 % d.Th.
Fp 237 - 239° (Zers.)

Die aus Benzol umkristallisierten Reaktionsprodukte (Blättchen) schmelzen bei 242-244° unter Zersetzung. Der Mischschmelzpunkt mit der auf Seite 73 dargestellten Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Br}_2$ ergibt keine Depression.

Versuch zur Anlagerung von Brom an die Reinhardtsche

Verbindung $C_{16}H_{10}N_4(COOCH_3)_2$.

150 mg des Diesters $C_{16}H_{10}N_4(COOCH_3)_2$ wurden in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Nach Zugabe einiger Tropfen einer 10 %igen Brom-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung erfolgte keine Entfärbung. Selbst nach 5-tägigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur war keine Entfärbung eingetreten. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum blieben 147 mg feste farblose Substanz zurück. Nach Umkristallisieren aus Eisessig wurden bei 247° schmelzende Nadeln erhalten.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial gab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Versuch einer Anlagerung von Benzochinon an die Ver-
bindung $C_{16}H_{12}N_4$.

104 mg der Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$ wurden mit 43,2 mg Benzochinon (je 1/2500 Mol) in 20 ccm Xylol 6 Stunden bei 150° unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen fielen Blättchen aus, die abgesaugt und mit Methanol und Äther gewaschen wurden.

Ausbeute : 85 mg

Zersetzung $257-258^{\circ}$

Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial ergab keine Depression.

Oxydation der Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$ zu Benzoesäure.

104 mg der Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$ werden in 20 ccm Eisessig heiß gelöst. Aus einem Tropftrichter läßt man 1,3 ccm einer 5 %igen Lösung von CrO_3 in Eisessig langsam zutropfen und hält das Reaktionsgemisch ca 20 - 30 Minuten im Sieden. Die dunkelgrüne Lösung wird dann in 100 ccm Wasser gegossen, wobei eine leichte Trübung auftritt. Es wird mehrmals mit Äther (insgesamt ca 100 ccm) ausgeschüttelt.

Der Äther wird nun mit reichlich Wasser und dann mit 5 ccm 10 %iger Natronlauge ausgeschüttelt. Die alkalische wässrige Lösung wird mit verd. HCl angesäuert und die ausgefallene, fast farblose Säure abgesaugt.

Ausbeute : 24 mg = 23 % d.Th.

Die aus Petroläther umkristallisierten Blättchen schmelzen bei 118° .

Die Substanz gibt mit Benzoesäure (Fp 120°) keine Schmelzpunktsdepression.

$C_7H_6O_2$

MG : 122,12

Oxydation der Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$ zu der Säure $C_{16}H_{12}O_2N_4$.

260 mg der Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$ werden in 50 ccm Eisessig suspendiert und mit 1,4 ccm (0,07 mg CrO_3) einer 5 %igen CrO_3 -Eisessig-Lösung 1 - 1,5 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt, wobei sich die Substanz löst. Nach Zugabe von 2,5 ccm 10 %iger Natronlauge wird der Eisessig im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird in 20 ccm 1 %iger Natronlauge aufgenommen. Aus der filtrierten, alkalischen Lösung fällt durch Ansäuern mit verd. Salzsäure eine farblose Säure aus. Diese wird nach dem Absaugen nochmals in gesättigter Bikarbonatlösung aufgenommen. Die Lösung wird filtriert und die Verbindung mit verd. Salzsäure ausgefällt. Die abgesaugte Substanz wird mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Ausbeute : 170 mg = 58 % d.Th. Fp 168° (Zers.)

Die mehrfach aus Äther oder Toluol umkristallisierte Verbindung schmilzt bei $171,5-172^{\circ}$ unter Zersetzung. Aus Toluol werden nadelförmige Kristalle erhalten.

$C_{16}H_{12}O_2N_4$

MG : 292,29

Analyse :

Ber.:	65,74 % C	Gef.:	65,53 % C (E 4,223 mg : 10,14 mg CO_2)
	4,14 % H		4,19 % H (E 4,223 mg : 1,58 mg H_2O)
	19,18 % N		18,90 % N (E 4,468 mg : 0,739 ccm N_2 $24^{\circ}/ 756$ mm)

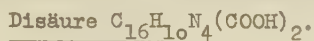
Versuche zur Darstellung der Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$ aus

Phenylglyoxalmonohydrazon.

- 1) 0,5 g Phenylglyoxalmonohydrazon wurden auf 130-150° erhitzt. Die Substanz zersetzte sich in etwa 20 - 30 Minuten unter heftiger Gasentwicklung und starkem Geruch nach Acetophenon. Der teerige Rückstand löste sich restlos in ca 5 ccm Methanol auf; die in Methanol sehr schwer lösliche Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$ wurde also hierbei nicht erhalten.
- 2) a. 1,0 g Phenylglyoxalmonohydrazon wurde in 10 ccm Eisessig 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Die dunkelbraun gefärbte Lösung schied bei 2-tägigem Stehen im Eisschrank kein kristallines Produkt ab.
b. 1,0 g Phenylglyoxalmonohydrazon wurde in 100 ccm Eisessig 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach 2-tägigem Stehen im Eisschrank schied die dunkelbraune Lösung keine Kristalle aus.
c. 0,5 g Phenylglyoxalmonohydrazon wurden in 500 ccm Eisessig 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Auch hierbei wurde keine Kristallbildung beobachtet.

Von den Ansätzen 2 a - c wurde - bei jedem für sich - das Lösungsmittel abdestilliert und die dabei erhaltenen nach Acetophenon riechenden dunkelbraunen Öle mit wenigen ccm Methanol aufgenommen. Trotz mehrtägigem Stehen der methanolischen Lösungen im Eisschrank und Anreiben wurden keine festen Produkte erhalten.

Einwirkung von Natriumdithionit auf das Natriumsalz der



150 mg Disäure $C_{16}H_{10}N_4(COOH)_2$ wurden in 1,5 ccm 5 %iger Natronlauge gelöst. Hierzu wurde eine Lösung von 1,0 g Natriumdithionit in 6 ccm 5 %iger Natronlauge gegeben und 15 Minuten erhitzt. Die dabei entstandene, gallertige, farblose Masse wurde heiß abgesaugt und mit 3 ccm warmem Wasser nachgewaschen.

Die mit dem Waschwasser vereinigte Mutterlauge wurde angesäuert und der dabei entstandene Niederschlag mit 5 ccm warmer 10 %iger Natronlauge ausgezogen. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fiel eine farblose Säure aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wurde.

Ausbeute : 132 mg Fp 269° (Zers.)

Die Substanz ergab beim Mischschmelzpunkt mit den Ausgangsmaterial keine Depression.

Die oben erwähnte, gummiartige Masse wurde mit Eisessig ausgekocht. Beim Abkühlen kristallisierten einige mg Blättchen aus. Diese schmolzen bei 254° unter Zersetzung und erwiesen sich, wie der Schmelzpunkt zeigte, als identisch mit der decarboxylierten Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$. Der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

Versuche, die Reinhardtsche Verbindung $C_{20}H_{16}O_4N_4$ unter
normalen Bedingungen und Anwendung von Katalysatoren zu
hydrieren.

- 1) Eine Schüttelente mit einer Suspension von 0,5 g fein zerriebenem Diester $C_{16}H_{10}N_4(COOCH_3)_2$ und 0,05 g $PdCl_2$ in 100 ccm Eisessig wurde an eine Hydrierapparatur angeschlossen. Innerhalb von 8 Stunden erfolgte keine Wasserstoffaufnahme. Der Versuch wurde abgebrochen, das Gemisch zum Sieden erhitzt und vom Katalysator abfiltriert. Der Eisessig wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus 15 ccm Eisessig umkristallisiert.

Ausbeute : 0,45 g farblose Nadeln Fp 247°

Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial ergab keine Depression.

- 2) 0,5 g des fein zerriebenen Diesters wurden in 200 ccm Methanol suspendiert und nach Zusatz von ca 0,5 g Raney-Nickel hydriert. Nach einem Zeitraum von 8 Stunden war keine merkliche Menge Wasserstoff verbraucht. Die vom ungelösten Anteil und Katalysator abflitrierte Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert.

Ausbeute : 0,03 g farblose Nadeln Fp 247°

Der in Methanol ungelöste Anteil wurde aus dem Gemisch mit Raney-Nickel durch Behandeln mit 100 ccm warmem Chloroform herausgelöst. Die Chloroformlösung hinterließ nach dem Abdestillieren im Vakuum einen Rückstand, der ebenfalls aus Eisessig umkristallisiert wurde.

Ausbeute : 0,37 g Fp 247°

Beide Substanzen ergaben mit dem Ausgangsmaterial keine Schmelzpunktsdepression.

Katalytische Hydrierung des Reinhardtschen Diesters

$C_{16}H_{10}N_4(COOCH_3)_2$ unter Anwendung von Druck und höherer

Temperatur.

1,0 g Diester $C_{16}H_{10}N_4(COOCH_3)_2$ wird in 1 Lit. Eisessig gelöst und nach Zusatz von 1,0 g $PdCl_2$ bei 90° und 90 atü 6 Stunden lang hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators wird der Eisessig im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand besteht aus fast farblosen, sehr kleinen Kristallen.

Ausbeute : 940 mg Fp ungenau zwischen $210-220^\circ$

Aus Eisessig werden beim Umkristallisieren krumme Nadeln mit dem Schmelzpunkt 231° erhalten.

Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Methanol werden 640 mg einer Substanz erhalten, die bei 245° schmilzt und keine Schmelzpunktsdepression mit dem Ausgangsmaterial ergibt.

Aus den gesammelten methanolischen Mutterlaugen werden durch Einengen auf 100 ccm noch weitere 25 mg Ausgangsmaterial isoliert. Beim völligen Eindampfen der Mutterlauge hinterbleibt ein Rückstand, der sich allmählich verfestigt. Beim Umkristallisieren aus 30 ccm Methanol wird ein in Nadeln kristallisierendes Produkt mit dem Schmelzpunkt 183° erhalten.

Ausbeute : 130 mg = 12,7 % d.Th.

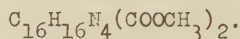
$C_{20}H_{22}O_4N_4$

MG : 382,70

Analyse :

Ber.:	62,71 % C	Gef.:	62,61 % C	(E 4,529 mg : 10,44 mg CO_2)
	5,80 % H		6,00 % H	(E 4,529 mg : 2,43 mg H_2O)
	14,64 % N		14,85 % N	(E 3,924 mg : 0,509 ccm N_2 $25^\circ / 760$ mm)

Verseifung und Decarboxylierung des hydrierten Diesters



100 mg der Verbindung $C_{16}H_{16}N_4(COOCH_3)_2$ werden mit 10 ccm Methanol und 5 ccm 5 %iger Natronlauge 20 Minuten unter Rückfluß gekocht. Die heiße Lösung wird filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Der abgesaugte Niederschlag wird mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Ausbeute : 84 mg = 90 % d.Th.

60 mg des verseiften, hydrierten Produktes werden mit 2 ccm conc. Schwefelsäure ca 10 Minuten auf 80 - 90° erwärmt; hierbei findet heftige CO_2 -Entwicklung statt.

Durch Eingießen in die 10-fache Menge Wasser wird das Produkt ausgefällt, abgesaugt und bei 100° getrocknet.

Ausbeute : 41 mg = 91 % d.Th.

Die Substanz wird im Hochvakuum bei 140° Badtemperatur sublimiert und darauf aus Methanol umkristallisiert.

Farblose, lange, dünne Nadeln Fp 177,5°

Leicht löslich in Methanol und Eisessig, mäßig in Äther.



MG : 266,34

Analyse :

Ber.:	72,15 % C	Gef.:	72,00 % C (E 3,896 mg :
			10,28 mg CO_2)
	6,81 % H		6,72 % H (E 3,896 mg :
			2,34 mg H_2O)
	21,04 % N		21,28 % N (E 4,367 mg :
			0,818 ccm N_2
			23°/ 748,5 mm)

Molekulargewichts-Bestimmung :

Ber. : 266,34

Gef.:	229	E 0,657 mg	Campher 6,130 mg
		K 35,7	t° = 16,7

Versuch zur Darstellung des Amins $C_{16}H_{10}N_4(NH_2)_2$ aus
dem Amid $C_{16}H_{10}N_4(CONH_2)_2$.

- 1) Zunächst wurde eine Bromlauge hergestellt aus 3,2 g Brom (1/50 Mol) und 4,5 g NaOH (4/50 Mol) in 75 ccm Wasser.

In 1,5 ccm dieser Lösung (entspr. 2/5000 Mol Brom) wurden 70 mg (1/5000 Mol) fein gepulvertes Diamid suspendiert und 2 Stunden geschüttelt. Nach kurzem Kochen (5 Min.) unter Rückfluß wurde abfiltriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Dieser Rückstand (63 mg) wurde aus einem Gemisch Toluol-Eisessig (1:1) umkristallisiert und in Form farbloser Nadeln mit dem Schmelzpunkt 314° (Zers.) erhalten. Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial gab keine Depression.

Das Filtrat schied nach dem Neutralisieren mit Eisessig eine geringe Menge gelblicher Flocken aus, die nach dem Absaugen in verd. Salzsäure unlöslich waren. Sie ließen sich nicht diazotieren und kuppelten auch nicht mit β -Naphthol zu einem Azofarbstoff.

- 2) Für die Behandlung des Diamids mit methanolischer Bromlauge nach der Methode von Jeffrey wurden 2 Lösungen hergestellt :

Lösung 1 : wurde bereitet durch Lösen von 1,0 g Natrium (1/23 Mol) in 25 ccm Methanol.

Lösung 2 : enthielt 0,32 g Brom (1/50 Mol) in 10 ccm Methanol.

70 mg (1/5000 Mol) Amid wurden in 8 ccm Methanol suspendiert, 0,5 ccm von Lösung 1 und anschließend 2,0 ccm von Lösung 2 (entspr. 2/5000 Mol Brom) zugegeben.

Das Gemisch wurde 15 Minuten unter Rückfluß gekocht, der ungelöste Rückstand wurde darauf abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute : 59 mg

Nach Umkristallisieren aus einem Gemisch von Toluol-Eisessig (1:1) wurden Nadeln erhalten mit dem Schmelzpunkt 313° (Zers.). Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial ergab keine Depression.

Das Filtrat wurde mit Essigsäure neutralisiert und das Methanol abdestilliert. Es verblieben wenige mg einer gelblichen, festen Substanz. Diese wurde, um eventuell entstandenes Urethan zu verseifen, mit verd. Natronlauge versetzt und kurz erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit verd. Salzsäure angesäuert und diazotiert; beim Kupplungsversuch mit β -Naphthol wurde keine Farbveränderung festgestellt.

Darstellung der Verbindung $C_{16}H_{10}N_4Br_2$ aus dem Säure-

amid $C_{16}H_{10}N_4(CONH_2)_2$.

100 mg Amid $C_{16}H_{10}N_4(CONH_2)_2$ werden mit 0,2 ccm Brom verrieben und mit 4 ccm einer Natriummethylatlösung (4 g Natrium in 100 ccm Methanol) versetzt. Die ungelöste Substanz wird dann von der entfärbten methanolischen Lösung abgesaugt, mit Methanol nachgewaschen und bei 110° getrocknet.

Ausbeute : 81 mg = 67 % d.Th. Fp 244° (Zers.)

Die aus Benzol umkristallisierten farblosen Blättchen schmelzen unter Zersetzung bei $243-244^{\circ}$. Der Mischschmelzpunkt mit der Dibromverbindung $C_{16}H_{10}N_4Br_2$ (s. Seite 73) ergibt keine Depression.

Die methanolisch-wässrige Lösung wurde mit Essigsäure neutralisiert und vom Methanol befreit. Aus dem Rückstand wurde durch Waschen mit kaltem Wasser das Salz entfernt. Der so verbliebene, gelbliche Rückstand wurde mit 10 %iger Natronlauge erwärmt, wobei er sich löste. Beim Ansäuern flockte ein Teil wieder aus. Beim anschließenden Diazotieren und Kuppeln mit β -Naphthol wurde kein gefärbter Körper erhalten.

Zusammenfassung

Die bei der Einwirkung von Säuren (Salzsäure bzw. Essigsäure) auf das Benzoylglyoxylsäuremethylester- α -Hydrazon stattfindende Kondensation von 2 Molekülen unter Austritt von 2 Mol Wasser zu einer Verbindung der Formel $C_{16}H_{10}N_4(COOCH_3)_2$ wurde eingehend untersucht. Es war ein besonderes Ziel, Einblick in die Struktur dieses, in dieser Arbeit als "Reinhardtsche Verbindung" bezeichneten Körpers zu gewinnen.

Die Ausbeute bei der Darstellung des α -Hydrazons des Benzoylglyoxylsäuremethylesters aus dem Benzoyldiazoessigsäuremethylester durch partielle Hydrierung konnte verbessert werden. Außerdem wurde dabei als Nebenprodukt der 2,4-Diphenylpyrrol-dicarbonsäure-3,5-dimethylester gefunden, dessen Konstitution durch Verseifung zur Ester-säure und weiter zur Disäure und durch Decarboxylierung derselben zum 2,4-Diphenylpyrrol bewiesen wurde.

Die Synthese von Verbindungen, analog der Reinhardtschen Verbindung, durch Kondensation von Monohydrazonen anderer α,β -Diketone verlief erfolglos. Die Kondensation von Benzilmonohydrazon geht meist über die Stufe des Benzilketazins nicht hinaus. Die Einwirkung von siedender Essigsäure kann zur Acylierung der Hydrazongruppen führen. Auch das Phenylglyoxalmonohydrazon läßt sich nicht in der Art des α -Hydrazons des Benzoylglyoxylsäuremethylesters kondensieren.

Die beiden Estergruppen der Reinhardtschen Verbindung ließen sich verseifen unter Bildung einer entsprechenden Disäure $C_{16}H_{10}N_4(COOH)_2$, die leicht zur Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$ decarboxyliert werden konnte. Diese Verbindung ließ sich auch durch thermische Zersetzung des α -Hydrazons der Benzoylglyoxylsäure darstellen, während der Ester nicht auf diese Weise kondensiert werden konnte.

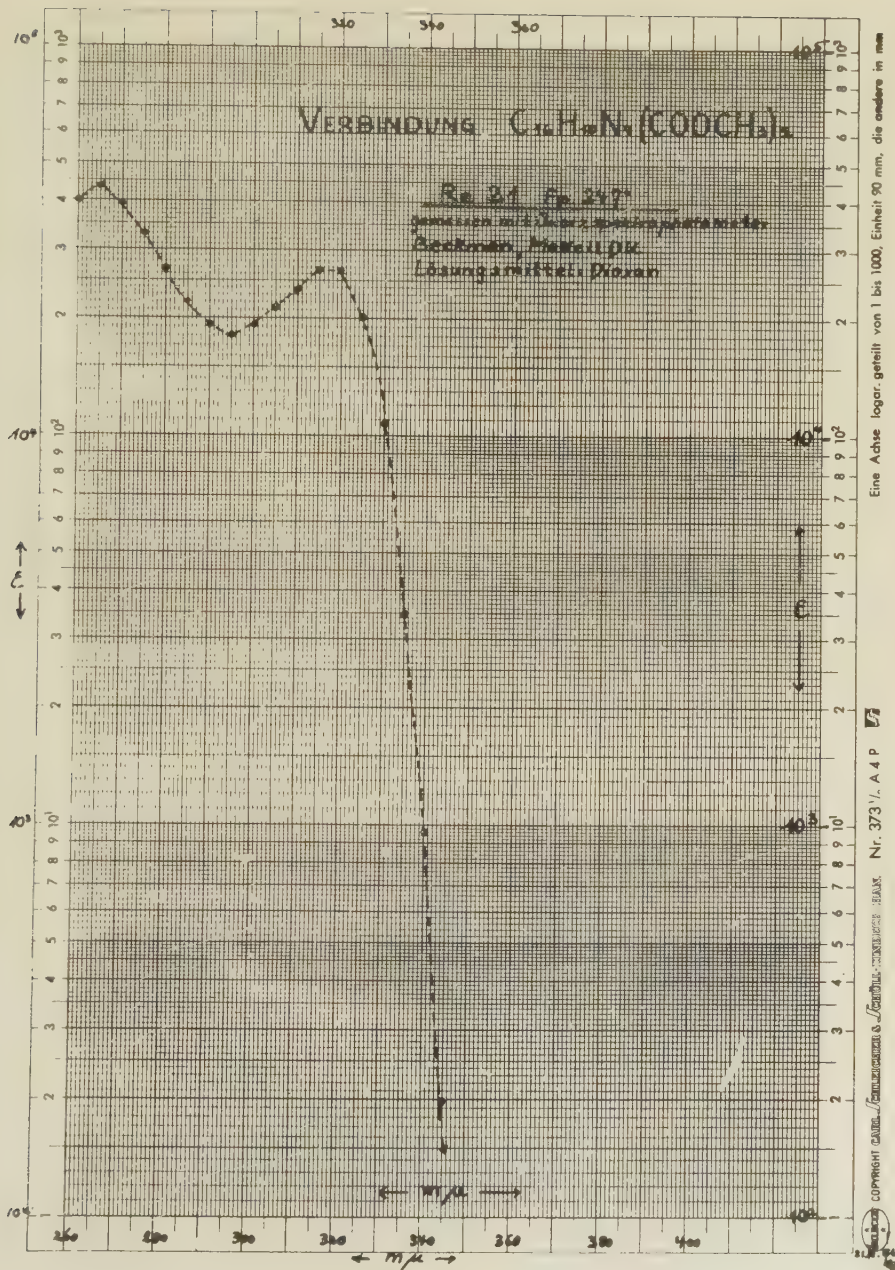
Die Hydrierung dieser Verbindungen bereitete große Schwierigkeiten. Selbst die Druckhydrierung in der Wärme lieferte nur in geringer Ausbeute ein Produkt, das einen Mehrgehalt von 6 Wasserstoffatomen zeigte. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure wurde neben Ammoniak 5-Phenyl-1,2,3-triazol gebildet.

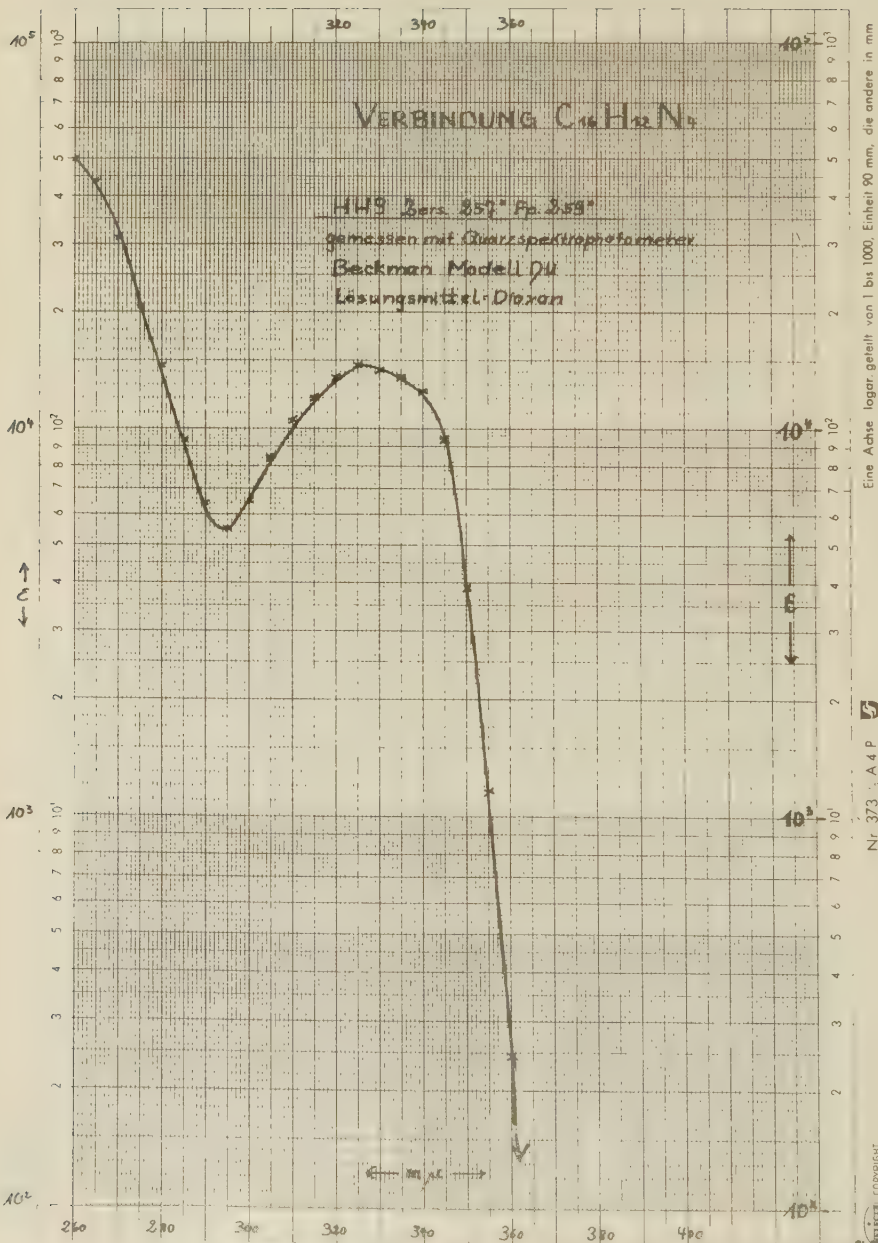
Brom wirkte auf den Diester überhaupt nicht ein, während in der Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$ zwei Wasserstoffatome durch Brom ersetzt wurden.

Bei energischer Oxydation wurde Benzoesäure erhalten, bei der Oxydation der Verbindung $C_{16}H_{12}N_4$ mit CrO_3 in der Kälte wurden 2 Atome Sauerstoff aufgenommen, unter Bildung einer Carbonsäure.

Ein einwandfreier Strukturbeweis ließ sich aus den Reaktionen nicht ableiten, jedoch ließen sich vor allem durch optische Analysen, sowie durch das chemische Verhalten, eine Reihe in der Arbeit diskutierter Strukturen weitgehend ausschließen.

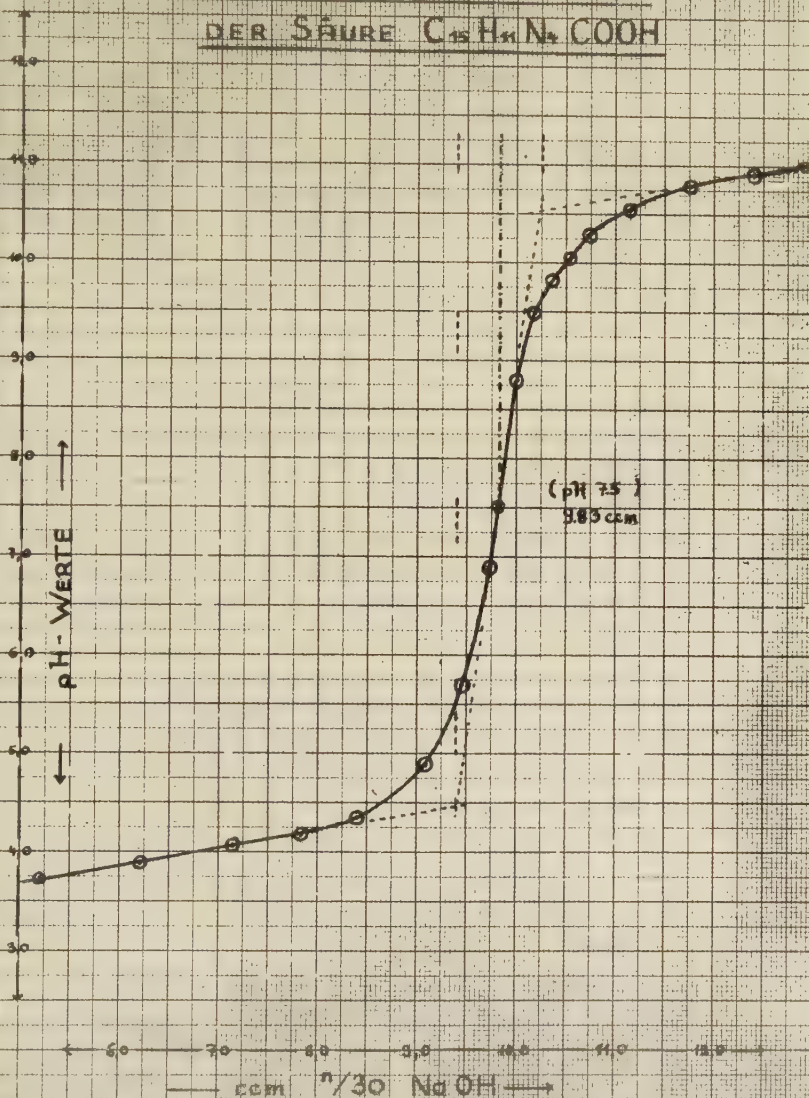
Obwohl die Entstehungsweise und teilweise auch die optische Analyse am besten einem dem Cyclooctatetraen analogen Heterocyclus mit 4 Stickstoffatomen entspricht, kann eine derartige Formel nur mit Vorbehalt angenommen werden, da das chemische und physikalische Verhalten (Beständigkeit, Farblosigkeit, hoher Schmelzpunkt) von dem des Cyclooctatetraens erheblich abweicht.





POTENTIOMETRISCHE TITRATION

DER SÄURE $C_{12}H_{21}N_4COOH$



LEBENS LAUF

Am 26. Mai 1928 wurde ich, Heinz Klaus Günter H a h n, als Sohn des Fregatten Kapitän (Ing.) Karl Heinz Hahn und seiner Ehefrau Johanna, geb. Förtsch in Bamberg geboren.

Nach 4 Klassen Volksschule in Bamberg und München besuchte ich ab Ostern 1938 die Oberschule in München und Brake in Oldenburg.

Am 8.1.44 wurde ich als Marinehelfer einberufen. Vom Januar 1946 an besuchte ich wieder die Schule und legte im März 1947 an der Oberschule in Brake (Oldenburg) die Reifeprüfung ab.

Meine 2-jährige Ausbildungszeit als Apothekerpraktikant verbrachte ich in der Rosen-Apotheke in Rodenkirchen (Oldenburg) und bestand im März 1949 in Oldenburg das pharmazeutische Vorexamen.

Im Sommer 1949 begann ich das Studium der Pharmazie an der Phil. Theol. Hochschule in Bamberg, setzte es vom 3. Semester ab an der Universität Erlangen fort und legte auch dort im Wintersemester 1951/52 das pharmazeutische Staatsexamen ab.

Vom 1.6.52 bis 31.5.53 arbeitete ich als Kandidat in der Löwen-Apotheke in Bamberg. Nach Erlangung der Approbation am 1.6.53 war ich dort noch bis zum 28.2.54 als Apotheker tätig.

Seit März 1954 arbeite ich unter der Anleitung von Herrn Privatdozent Dr. Robert Pfleger, Bamberg.

